

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

**Proposta e avaliação do mecanismo de reação para a mistura
bipropelente hipergólica N_2H_4/NO_2**

Tamires de Almeida Cruz

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PROPOSTA E AVALIAÇÃO DO MECANISMO DE REAÇÃO PARA
A MISTURA BIPROPELENTE HIPERGÓLICA N_2H_4/NO_2**

TAMIRES DE ALMEIDA CRUZ

Sob a orientação do Professor

Glauco Favilla Bauerfeldt

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ

Fevereiro de 2021

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C955p Cruz, Tamires de Almeida, 1993-
Proposta e avaliação do mecanismo de reação para a mistura
bipropelente hipergólica N₂H₄/NO₂ / Tamires de Almeida Cruz. -
Seropédica, 2021.
87 f.: il.

Orientador: Glauco Favilla Bauerfeldt.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
2021.

1. Hidrazina. 2. Combustão Hipergólica. 3. Mecanismo
Cinético. 4. Amônia. I. Bauerfeldt, Glauco Favilla, 1974-, orient.
II Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TAMIRES DE ALMEIDA CRUZ

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 04/02/2021.

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de Covid-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documento(s) com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese / dissertação.

Membros da banca:

Glauco Favilla Bauerfeldt. Dr. UFRRJ. (Orientador/Presidente da banca)

Luiz Augusto da Cruz Meleiro. Dr. UFRRJ.

Roberto de Barros Faria. Dr. UFRJ.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
SISTEMA INTEGRADO DE PATRIMÔNIO, ADMINISTRAÇÃO E
CONTRATOS

FOLHA DE ASSINATURAS

Emitido em 2021

TERMO Nº 92/2021 - PPGEQ (12.28.01.00.00.00.42)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 05/02/2021 16:34)

GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT

*PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQF (11.39.00.25)*

Matrícula: 1716351

(Assinado digitalmente em 05/02/2021 21:48)

LUIZ AUGUSTO DA CRUZ MELEIRO

*PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQ (12.28.01.00.00.00.45)*

Matrícula: 2412659

(Assinado digitalmente em 07/02/2021 19:09)

ROBERTO DE BARROS FARIA

ASSINANTE EXTERNO

CPF: 310.425.467-20

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrj.br/documentos/> informando seu número:

92, ano: **2021**, tipo: **TERMO**, data de emissão: **05/02/2021** e o código de verificação: **ec3f604793**

Dedico esta dissertação aos meus pais Mônica de Oliveira Almeida e Rogério de Azevedo Cruz por todo carinho, dedicação e investimento, ao meu esposo Leandro Corrêa Alves pelo apoio, incentivo e parceria, ao meu irmão Roger de Almeida Cruz pela amizade e exemplo, e ao meu filho Murilo, pela força e inspiração.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter estado comigo em todo o processo e nos muitos desafios que surgiram ao longo destes anos.

Aos meus pais Rogério e Mônica e irmão Roger, eternamente, por todo empenho e suporte que eles sempre dedicaram a mim para que eu pudesse concluir meus objetivos.

Ao meu amigo e esposo Leandro pela parceria em tempo integral. Por me apoiar desde o início e ser o meu braço direito.

Ao meu filho Murilo, que me impulsionou a cumprir esta etapa desde quando eu descobri que estava à sua espera. Nosso amor é a minha maior força.

Agradeço imensamente ao meu orientador Professor Glauco Favilla Bauerfeldt. Sem ele este projeto não seria absolutamente nada. Que exemplo de profissional! Sempre dedicado, atencioso, compreensivo e muito paciente. Sem dúvidas, me trouxe uma bagagem excepcional.

A todos os meus colegas do LCQ, especialmente Gladson, que foi de uma importância ímpar para que este projeto chegasse aonde chegou, e Tati e Neubi, que me ajudaram de inúmeras formas durante toda a pesquisa. Eu nunca vi um grupo como esse.

Às minhas amigas, em especial Natália e Mariana, que me apoiaram e me apoiam de coração aberto.

Agradeço também a CAPES. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

RESUMO

CRUZ, Tamires de Almeida. **Proposta e avaliação do mecanismo de reação para a mistura bipropelente hipergólica N_2H_4/NO_2** . 2021. 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

Apesar de a mistura bipropelente hipergólica hidrazina/dióxido de nitrogênio (N_2H_4/NO_2) ser muito utilizada como combustível pelo setor aeroespacial, muitos de seus parâmetros cinéticos e termodinâmicos ainda são desconhecidos, devido ao grande interesse político e militar envolvido. Alguns modelos cinéticos do mecanismo de combustão dessa mistura vêm sendo propostos ao longo das últimas décadas, mas ainda encontra-se grande dificuldade de acesso a alguns dados. Neste trabalho foi feita uma extensa pesquisa bibliográfica para compilar todas as informações cinéticas e termodinâmicas disponíveis a fim de construir um modelo detalhado. Parâmetros termodinâmicos para as espécies químicas *c*- N_2H_2 , *t*- N_2H_2 , H_2NN , N_2H_3NO , $N_2H_3NO_2$, N_2H_3O , N_2H_3ONO , N_2O_4 e *t*- N_2O_4 foram calculados através de cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ e cálculos de funções de partição translacional, rotacional, vibracional e eletrônica e das propriedades termodinâmicas na faixa de temperatura de 300 – 5000K. Uma validação do programa e do método foi feita comparando-se os resultados da espécie N_2O_4 com os disponíveis nos bancos termodinâmicos da NASA, onde se obteve excelente concordância. Também foram feitas estimativas dos parâmetros cinéticos ausentes na literatura, utilizando-se a Teoria do Funcional da Densidade (M06-2x/aug-cc-pVTZ) para a otimização das geometrias e para os cálculos das frequências vibracionais de reagentes e produtos. Os coeficientes de velocidade das reações $N_2H_3ONO \rightleftharpoons N_2H_3 + NO_2$; $N_2H_3 + NO_2 \rightleftharpoons N_2H_3ONO$; $N_2H_3ONO \rightleftharpoons N_2H_3O + NO$, $N_2H_3O + NO \rightleftharpoons N_2H_3ONO$ e $N_2H_3 + NO_2 \rightleftharpoons N_2H_3O + NO$ foram calculados e são, respectivamente, $k(T) = 2.5780 \times 10^{15} \exp(22,2067/RT)$; $k(T) = 4.2983 \times 10^{-21} T^{2.4891} \exp(-0,5415/RT)$; $k(T) = 7,60 \times 10^{12} T^{0.8708} \exp(-15744/RT)$, $k(T) = 4.1542 \times 10^{-16} T^{0.9894} \exp(-1,5421/RT)$ e $k(T) = 2,61 \times 10^4 \times T^{2.16} \exp(-785/RT)$. Para a solução do sistema de equações ordinárias provenientes do mecanismo, utilizou-se o software Kintecus. O mecanismo proposto por este trabalho conta com 202 reações reversíveis e 37 espécies. Foram realizadas cinco etapas para a validação deste mecanismo: avaliação da combustão de hidrogênio, da pirólise e da combustão da amônia, da pirólise da hidrazina e da ignição da mistura hipergólica N_2H_4/NO_2 . A análise de velocidades também foi realizada. Todas as etapas de validação apresentaram boa concordância com os trabalhos experimentais usados como referências. Atenta-se para a etapa de validação da combustão da amônia, que apresentou bons resultados para a pressão de 11 atm em todas as razões de equivalência (0,5; 1,0 e 2,0) e observou-se que o aumento da razão de equivalência melhorou o acordo para todas as condições de pressão (1,4; 11 e 30 atm). Sendo assim, o melhor resultado obtido nesta etapa foi em $\phi = 2,0$. Dessa forma, conclui-se que o modelo tem um potencial enorme de descrever todas as etapas reacionais do mecanismo de combustão da hidrazina, pois responde bem aos dados experimentais disponíveis na literatura.

Palavras-chave: amônia, hidrazina, Combustão Hipergólica, Mecanismo Cinético.

ABSTRACT

CRUZ, Tamires de Almeida. **Proposal and evaluation of the reaction mechanism for the hypergolic bipropellant mixture N_2H_4 / NO_2** . 2021. 87p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2021.

Even though the hypergolic bipropellant mixture hydrazine/nitrogen dioxide (N_2H_4/NO_2) is widely used as a fuel by the aerospace sector, many of its kinetic and thermodynamic parameters are still unknown, due to the great political and military interest. Some kinetic models for the combustion of this mixture have been proposed over the past decades, but there is still great difficulty in accessing some data. In this work, an extensive bibliographic research was done to compile all the kinetic and thermodynamic information available in order to build a detailed model. Thermodynamic parameters for the chemical species *c*- N_2H_2 , *t*- N_2H_2 , H_2NN , N_2H_3NO , $N_2H_3NO_2$, N_2H_3O , N_2H_3ONO , N_2O_4 and *t*- N_2O_4 were determined from geometry optimization and vibrational frequencies calculations at the CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ level and calculations of translational, rotational, vibrational and electronic partition functions and thermodynamic properties in the temperature range 300 – 5000K. A validation of the program and the method was performed by comparing the results of the N_2O_4 species with those available in NASA's thermodynamic database, in which excellent agreement was obtained. Estimates of the kinetic parameters not available in the literature were also carried out, using the Density Functional Theory (M06-2x/aug-cc-pVTZ) to optimize geometries and to calculate the vibrational frequencies of reagents and products. The rate coefficients for reactions $N_2H_3ONO \rightleftharpoons N_2H_3 + NO_2$; $N_2H_3 + NO_2 \rightleftharpoons N_2H_3ONO$; $N_2H_3ONO \rightleftharpoons N_2H_3O + NO$, $N_2H_3O + NO \rightleftharpoons N_2H_3ONO$ e $N_2H_3 + NO_2 \rightleftharpoons N_2H_3O + NO$ were calculated and are, respectively, $k = 2.5780 \times 10^{15} \exp(-22,2067/RT)$; $k = 4.2983 \times 10^{-21} T^{2.4891} \exp(-0,5415/RT)$; $k_{11}(T) = 7,60 \times 10^{12} T^{0,8708} \exp(-15744/RT)$; $k = 4.1542 \times 10^{-16} T^{0.9894} \exp(-1,5421/RT)$ and $k(T) = 2,61 \times 10^4 \times T^{2,16} \exp(-785/RT)$. For the solution of the system of ordinary equations derived from the mechanism, the Kintecus software was used. The mechanism proposed in this work has 202 reversible reactions and 37 species. Five steps were taken to validate this mechanism: evaluation of hydrogen combustion, pyrolysis and combustion of ammonia, pyrolysis of hydrazine and ignition of the N_2H_4/NO_2 hypergolic mixture. Rate analysis was also performed. All validation steps showed good agreement with the experimental works used as references. Attention is paid to the stage of validation of ammonia combustion, which showed good results for the pressure of 11 atm in all equivalence ratios (0.5, 1.0 and 2.0) and it was observed that the increase in equivalence ratio improved the agreement for all pressure conditions (1.4, 11 and 30 atm). Therefore, the best result obtained in this step was $\phi = 2.0$. Thus, it is concluded that the model has a large potential to embrace all the reaction steps of the hydrazine combustion mechanism, as it responds well to the experimental data available in the literature.

Keywords: Ammonia; Hydrazine, Hypergolic Combustion, Kinetic Mechanism

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Adaptado de Web of Science. Número de pesquisas publicadas a respeito da mistura Hidrazina/Tetróxido de Nitrogênio entre os anos de 1960 e 2020.	18
Figura 2. Isômeros conformacionais de N_2O_4	30
Figura 3. Perfis de energia para as reações $N_2H_4 + NO_2$. As energias estão em kcal/mol. Adaptado de (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014).	32
Figura 4. Coeficientes de velocidade da reação $N_2H_3 + NO_2$ a $P = 1$ atm. Adaptado de (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014).	33
Figura 5. Isômeros da molécula N_2H_2	33
Figura 6. Adaptado de (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014). Perfil de energia da reação $NNH + NO_2$, com produção de trans-HONO e N_2 . As energias estão em kcal/mol.	34
Figura 7. Aba <i>Control</i> do software Kintecus.	40
Figura 8. Aba <i>Model</i> do software Kintecus.	40
Figura 9. Aba <i>Species</i> do software Kintecus.	41
Figura 10. Aba <i>Parm</i> do software Kintecus.	42
Figura 11. Saída do Programa <i>thermmech</i>	45
Figura 12. Perfil de energia potencial para a reação $N_2H_3 + NO_2$. Adaptado de (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014).	49
Figura 13. Análise de fluxo do consumo de N_2O . Adaptado de (SHRESTHA et al., 2018).	55
Figura 14. Análise de fluxo das reações NH_x . Adaptado de (SHRESTHA et al., 2018).	56
Figura 15. Mecanismo de combustão do subgrupo NH_3	57
Figura 16. Geometrias obtidas em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ para as espécies c - N_2H_2 , t - N_2H_2 , H_2NN , N_2H_3NO , $N_2H_3NO_2$, N_2H_3O , N_2H_3ONO , N_2O_4 e t - N_2O_4	62
Figura 17. Propriedades Termodinâmicas das espécies c - N_2H_2 , t - N_2H_2 , H_2NN , N_2H_3NO , $N_2H_3NO_2$, N_2H_3O , N_2H_3ONO , N_2O_4 e t - N_2O_4 obtidas em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ através do programa <i>thermmech</i>	66
Figura 18. Confôrmeros da espécie N_2H_3ONO otimizados em nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVDZ, com energias relativas, corrigidas por energia de ponto zero, calculada no nível de teoria CCSD(T)/CBS//M06-2X/aug-cc-pVDZ.	67
Figura 19. Fluxograma do mecanismo de combustão da Hidrazina.	69
Figura 20. Comparação dos tempos de ignição, calculados e experimentais, em função da temperatura. Linha preta: Modelo proposto por Starik; Triângulos: Dados experimentais obtidos por Starik; Linha vermelha: Valores obtidos neste trabalho. Adaptado de (STARIK et al., 2010).	70
Figura 21. (i) Perfil temporal de concentração de amônia. (ii) Perfil temporal de concentração de amônia 0,3% a 2294 K e pressão de 0,986 atm. (iii) Perfil temporal de concentração de amônia 0,3% a 3652 K e pressão de 0,876 atm.	71
Figura 22. Perfil temporal de concentração de amônia pela velocidade. Azul: Velocidade de consumo em função do tempo. Laranja: Concentração de NH_3 em função do tempo.	72
Figura 23. Análise de velocidades do mecanismo de combustão da Amônia.	73
Figura 24. Análise de Velocidades para o perfil de formação de hidrogênio atômico.	74
Figura 25. Análise de Velocidades para o perfil de consumo de hidrogênio atômico.	74
Figura 26. Comparativo dos dados experimentais (DAVIDSON et al., 1990) com as simulações para as condições (A) Perfil de NH . Temperatura: 2294 K, Pressão: 0,986 atm e $[NH_3]$: 0,3%. (B) Perfil de NH_2 . Temperatura: 2301 K, Pressão: 1,028 atm e $[NH_3]$: 0,27%. (C) Perfil de NH . Temperatura: 2652 K, Pressão: 0,876 atm e $[NH_3]$: 0,3%. (D) Temperatura: 2781 K, Pressão: 0,902 atm e $[NH_3]$: 0,27%. Figuras (A), (B) e (D) Perfil de NH_2 . Linha amarela: 1ª pirólise, Pontos	

vermelhos: 2ª pirólise e Linha azul: experimental. Figura (C): Linha laranja: 1ª pirólise, Pontos azuis: 2ª pirólise e Linha preta: experimental.	76
Figura 27. Comparação dos tempos de ignição experimentais, (MATHIEU; PETERSEN, 2015), com os tempos de ignição calculados. (A): 0,004 NH ₃ / 0,006 O ₂ / 0,99 Ar / $\phi = 0,5$. (B): 0,005715 NH ₃ / 0,004285 O ₂ / 0,99 Ar / $\phi = 1,0$. (C): 0,01143 NH ₃ / 0,00857 O ₂ / 0,98 Ar / $\phi = 1,0$. (D): 0,007273 NH ₃ / 0,002727 O ₂ / 0,99 Ar / $\phi = 2,0$	77
Figura 28. Comparativo de ln dos tempos de ignição (MICHEL; WAGNER, 1965) em função da temperatura. (A) $7,5 \times 10^{-5}$ e (B) $2,5 \times 10^{-5}$	79
Figura 29. Adaptado de (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2013). Comparação dos tempos de ignição em segundos em função da temperatura (Kelvin): símbolos verdes (OHMINAMI et al., 2009); linha preta contínua (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2013); pontos vermelhos (Este trabalho).	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros utilizados para todas as simulações realizadas neste trabalho, aplicados no software Kintecus. Temperatura e Integrador foram variáveis.	42
Tabela 2. Teste de Variância ANOVA utilizado para avaliação estatística entre os dados da NASA e os calculados para a espécie N ₂ O ₄	63
Tabela 3. Parâmetros de Arrhenius determinados para as reações de dissociação, válidos de 200K a 2000K. Unidades: s, cm ³ , molécula e kcal mol ⁻¹ . $k(T) = A T^n \exp(-E_a/RT)$	68
Tabela 4. Condições experimentais (DAVIDSON et al., 1990) reproduzidas na validação da pirólise da amônia.	71
Tabela 5. Modificações nas constantes de velocidade das expressões relacionadas às reações de NH ₃ , NH ₂ e NH.	75
Tabela 6. Condições experimentais (MATHIEU; PETERSEN, 2015) usadas para a avaliação da combustão da amônia.	76
Tabela 7. Condições aplicadas para a simulação da Pirólise da Hidrazina.	78

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Introdução Geral – O uso da mistura hipergólica $N_2H_4/N_2O_4-NO_2$ no setor aeroespacial	15
1.2. Objetivos	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1. Funcionamento dos Foguetes	20
2.2. Combustão.....	22
2.3. Cinética Química.....	23
2.4. Hidrazina e seus derivados	24
2.5. Modelos Cinéticos para a Decomposição de N_2H_4 e derivados	25
2.5.1. Reações $N_2H_4 + N_2O_4$	30
2.5.2. Reações $N_2H_4 + NO_2$	31
2.5.3. Reações $N_2H_3 + NO_2$	32
2.5.4. Reações $N_2H_2 + NO_2$	32
2.5.5. Reações $NNH + NO_2$	34
2.6. Ferramentas para a simulação numérica	34
2.6.1. Escolha do integrador.....	34
2.6.2. Dados termodinâmicos	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1. Kintecus®	39
3.2. Proposta de Mecanismo de Combustão da Hidrazina	43
3.3. Cálculos de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos	43
3.4. Integração do Mecanismo	46
3.5. Análise de velocidades das reações.....	47
4. MECANISMO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E OXIDAÇÃO DE HIDRAZINA.....	48
4.1. Construção do mecanismo de combustão da hidrazina	48
4.1.1. Reações $N_2H_4 / N_2H_3 / N_2H_2 / NNH$	49
4.1.2. Reações de N_2H_3O	50
4.1.3. Reações de NH_2NO	51
4.1.4. Reações de $HNNO$	51
4.1.5. Reações de H_2NO	52
4.1.6. Reações HNO	52
4.1.7. Reações $HNO_2 / HONO$	53
4.1.8. Reações NO e N_2O	54
4.1.9. Reações $NH_3/NH_2/NH/N$	55
4.1.10. Reações NO_x	58

4.1.11. Reações H_2 / O_2	60
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES I	62
5.1. Cálculos de Parâmetros Termodinâmicos	62
5.2. Cálculos de Parâmetros Cinéticos	66
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES II.....	69
6.1. Avaliação da Combustão de Hidrogênio.....	70
6.2. Avaliação da Pirólise da Amônia	70
6.3. Avaliação da Combustão da Amônia	76
6.4. Avaliação da pirólise da hidrazina	78
6.5. Avaliação da ignição da mistura hipergólica N_2H_4/NO_2	79
7. CONCLUSÕES.....	81
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1. INTRODUÇÃO

1.1. Introdução Geral – O uso da mistura hipergólica $N_2H_4/N_2O_4-NO_2$ no setor aeroespacial

O nível de desenvolvimento e autonomia tecnológica de um país contribui para o fortalecimento de sua soberania e maior crescimento econômico e social e o setor espacial é um grande aliado nesse aspecto. Capaz de gerar retornos crescentes para a economia, este ramo demanda alta intensidade tecnológica, tornando-se um meio de muitas oportunidades no desenvolvimento de aplicações práticas do conhecimento científico. A necessidade de metodologias modernas e equipamentos de ponta fomenta a busca por talentos com formação científica e tecnológicas, o que o coloca como uma área estratégica para a atual pesquisa científica no país. Por consequência de tudo isso, o setor aeroespacial é considerado um potencial e estratégico foco de investimentos (CÂMARA, 2001; GAIOSKI, 2012).

A tecnologia espacial contribui para a geração de valor e renda em diversas áreas. Sua aplicação possui potencial para o atendimento de inúmeras demandas por soluções de problemas nacionais e para o bem-estar da sociedade, como por exemplo, a observação da Terra, comunicação por satélite, navegação, monitoramento do clima e do ambiente e gerenciamento de desastres. Essas potencialidades são expressivas para um país de características geoeconômicas e sociais como o Brasil, por exemplo, que possui grande extensão territorial, significativo volume de recursos naturais e ampla costa marítima (CÂMARA, 2001; DEWES, 2012).

O setor espacial possui características bastante diferenciadas de outros setores comerciais. É um mercado arriscado, de alta competitividade e alto valor agregado, devido à sua grande complexidade tecnológica. Além disso, por ser de interesse governamental, é daí que vêm os recursos financeiros para os programas espaciais (CÂMARA, 2001; DURÃO, 2009; DEWES, 2012; GAIOSKI, 2012; SILVA, 2012; ANTUNES, 2012).

Poucos países, entre eles Estados Unidos, Rússia, China, França, Japão e Índia, detêm o domínio sobre todo o ciclo produtivo espacial. O Brasil trabalha para garantir sua autonomia no setor espacial por meio da Política Nacional de Desenvolvimento das Atividades Espaciais (PNDAE), instituída pelo Decreto nº 1.332, de 8 de dezembro de 1994, que estabelece objetivos e diretrizes para os programas e projetos nacionais relativos à área espacial e possui um instrumento de planejamento e programação decenal, o Programa Nacional de Atividades Espaciais (PNAE) (CÂMARA, 2001; DURÃO, 2009; DEWES, 2012; GAIOSKI, 2012; SILVA, 2012; ANTUNES, 2012).

A indústria aeroespacial depende do Estado, que possui papel fundamental na consolidação da cadeia produtiva espacial do país. Essa dependência influencia a questão orçamentária, que é de extrema relevância para que o Programa Espacial gere benefícios à sociedade. No Brasil, o orçamento destinado a este setor, embora tenha aumentado durante

os anos 2000, sofreu severos cortes a partir de 2010, e está muito aquém do orçamento de outras agências espaciais (CÂMARA, 2001; DURÃO, 2009; DEWES, 2012; GAIOSKI, 2012; SILVA, 2012; ANTUNES, 2012).

Uma solução paliativa é o acordo de parcerias, que têm potencial para gerar benefícios a todos os participantes, visto que podem facilitar e incrementar os investimentos, gerando eficiência monetária ao dividir custos e riscos. Além disso, podem dar sustentabilidade aos programas e a políticas para pesquisa e desenvolvimento, aumentar a quantidade de projetos tecnológicos, impulsionar a abertura de novos mercados, dinamizar a indústria, e gerar empregos. O Programa Espacial Brasileiro (PEB) conta com a participação de algumas instituições, como por exemplo, o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) e o Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA). Destacam-se também importantes parcerias com outras instituições dos setores público e privado, órgãos de fomento, como a Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) (AEB, [s.d.]).

O Brasil ainda encontra-se atrás de outros países na corrida pelo desenvolvimento do setor espacial. Por falta de domínio tecnológico, por exemplo, o Brasil ainda depende de foguetes de outros países com os quais mantém acordos para o lançamento de novos satélites e realização de experimentos no espaço (CÂMARA, 2001; GAIOSKI, 2012). As políticas desse setor no país são caracterizadas por buscar soluções para os problemas nacionais e para a construção de satélites que auxiliem na solução de problemas como o aquecimento global, desmatamento e poluição. Espera-se que em um futuro próximo, o Brasil tenha capacidade para lançar seu próprio foguete para colocar um satélite em órbita, o Veículo Lançador de Satélite (VLS) (CÂMARA, 2001; DURÃO, 2009; DEWES, 2012; GAIOSKI, 2012; SILVA, 2012; ANTUNES, 2012).

Devido a toda importância do desenvolvimento da tecnologia aeroespacial, principalmente no que diz respeito ao interesse militar, há um grande sigilo nos trabalhos científicos, o que é compreensível devido à necessidade de garantir a segurança da informação. Por outro lado, esta conduta impede a evolução e popularização do conhecimento. Visto que dados importantíssimos sobre engenharias, metodologias, equipamentos e outros, são encobertos. Para interesse deste trabalho, por exemplo, dados cinéticos e termodinâmicos são frequentemente omitidos na literatura, impedindo uma investigação científica que possa contribuir com este setor estratégico. É a partir de uma pesquisa mais intensa em prol do desenvolvimento técnico-científico que novas tecnologias serão propostas. E este é o ponto de partida deste trabalho.

Os combustíveis aeroespaciais normalmente empregados são misturas bipropelentes hipergólicas, como será discutido detalhadamente nos próximos capítulos. Entre elas, a mistura hidrazina/dióxido de nitrogênio (N_2H_4/NO_2) se destaca (VASQUES; SOUZA, 2008). E mesmo para essa mistura mais simples e mais ultrapassada em nível de eficiência, em detrimento da importância deste conhecimento e tecnologia, há omissões dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos na literatura.

A pouca disponibilidade de informações a respeito do mecanismo de combustão da hidrazina foi uma das grandes motivações para o desenvolvimento deste trabalho. Muito se estuda sobre a cinética de mecanismos de combustão, mas o da hidrazina apresenta lacunas. Como mencionado anteriormente, por ser amplamente utilizada em sistemas de motores de naves espaciais, existe grande interesse militar e político envolvido. Acredita-se que isto possa impactar negativamente na divulgação de informações a respeito do modelo cinético das reações envolvidas nesta combustão, bem como dados termodinâmicos.

Ao fazer o levantamento bibliográfico para este estudo, observou-se que os trabalhos mais relevantes são da 2ª metade do século XX, que vêm sendo utilizados como principais referências nos poucos trabalhos mais recentes.

O site da Agência Espacial Brasileira (AEB) destaca a falta de interesse das pessoas pelo setor espacial como sendo uma das dificuldades para o avanço da área no país. Assim, têm sido promovidos incentivos e fomento a projetos de pesquisa, por exemplo, a fim de atrair a atenção de pesquisadores para a área. Portanto, é fácil presumir que a divulgação de informações tão comuns e importantes a respeito do combustível utilizado no setor espacial possa ajudar neste processo.

Para demonstrar a escassez de trabalhos a respeito da cinética da ignição hipergólica da mistura hidrazina/NTO (N_2O_4 , Tetróxido de Nitrogênio), fez-se uma pesquisa na base de dados *Web of Science*, uma plataforma referência de citações científicas que inclui mais de 20.000 revistas acadêmicas de alta qualidade e publicadas ao redor do mundo. É importante ressaltar que este resultado não corresponde ao todo, pois os autores podem variar a forma de apresentação do título. A fim de chegar aos melhores resultados possíveis, utilizaram-se as palavras-chave que mais apareceram nos trabalhos usados como referência.

A figura 1 apresenta os resultados das pesquisas na plataforma *Web of Science* usando na busca as palavras-chaves “hydrazine/nitrogen tetroxide”, “ N_2H_4/N_2O_4 ” e “ N_2H_4/NTO ”.

Olhando-se para o comando “hydrazine/nitrogen tetroxide”, pode-se observar uma totalidade de dez trabalhos em um período de quase seis décadas, mais precisamente, 55 anos, não necessariamente sendo sobre um detalhamento do mecanismo de combustão.

Já para a combinação “ N_2H_4/N_2O_4 ”, uma das variações da pesquisa anterior a fim de atingir o maior número de trabalhos possíveis, foram publicados apenas quatro trabalhos no intervalo 1968-2015. Para a última variação, “ N_2H_4/NTO ”, cinco trabalhos de 1991 até 2015. Foi feita também a pesquisa “ignition of hydrazine”, que por apresentar um total de apenas dois trabalhos, sendo um em 1973 e outro em 2014, não foi colocada no gráfico. Todos esses dados demonstram perfeitamente o grande intervalo entre os trabalhos e a escassez de pesquisas envolvendo este mecanismo. Dessa forma, fica explícito a relevância de um estudo detalhado sobre.

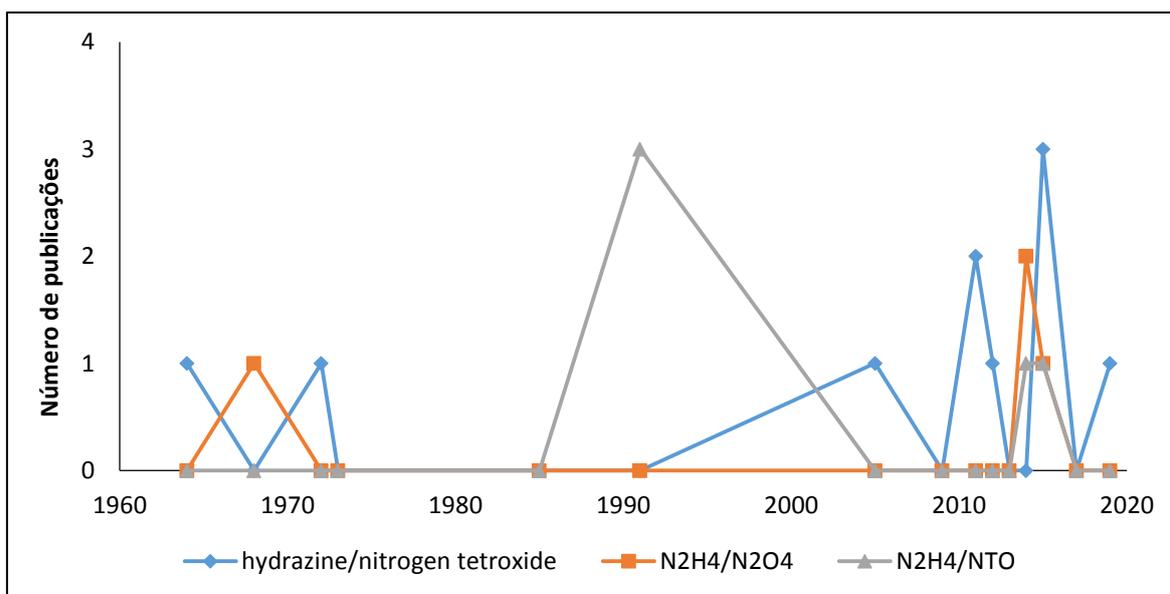


Figura 1. Adaptado de Web of Science. Número de pesquisas publicadas a respeito da mistura Hidrazina/Tetróxido de Nitrogênio entre os anos de 1960 e 2020.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como foco principal gerar conhecimento, tornando público um dos processos muito utilizados nas partidas de aeronaves. Desta forma, o objetivo deste trabalho é *propor e avaliar um mecanismo para a mistura bipropelente hipergólica N_2H_4/NO_2* Para isso, os objetivos específicos são:

- a. obter os dados cinéticos e termodinâmicos que atualmente representam as lacunas para a investigação científica acerca da reação de misturas bipropelentes hipergólicas;
- b. obter soluções para os perfis temporais para as concentrações das espécies;
- c. validar o modelo para situações diversas e promover ajustes necessários aos parâmetros cinéticos e termodinâmicos;
- d. obter o tempo de ignição e realizar análises cinéticas do mecanismo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Funcionamento dos Foguetes

A grande maioria dos veículos espaciais utiliza o sistema de propulsão, que costuma ser determinante para a imposição dos limites das missões espaciais, pois impõe o tempo de vida útil e capacidade de transporte de carga útil (SUTTON; BIBLARZ, 2001).

A terceira lei de Newton, ou Lei da Ação e Reação, é o princípio base para o movimento de um foguete, no qual a força de ação é um jato de gases quentes, expelido pela cauda do foguete. Este jato exerce uma força sobre a espaçonave, impelindo-a para frente: a força de reação. Este processo recebe o nome de retropropulsão, que, atualmente, é alcançado através da combustão, um processo químico que converte uma forma de energia em outra (PAUBEL, 2002).

Sistemas propulsivos são aqueles capazes de gerar forças que alteram a direção ou intensidade da velocidade de um corpo, esteja este em movimento ou em repouso. A propulsão a jato é uma forma de locomoção na qual uma força de reação é transmitida ao corpo pela ejeção da matéria, de forma mais específica. Já a propulsão foguete é aquela na qual toda a massa ejetada estava inicialmente armazenada no veículo, sendo denominada propelente. Esta última diverge da propulsão aspirada, na qual o combustível ou oxidante é armazenado no veículo e o respectivo par é retirado do meio (SUTTON; BIBLARZ, 2001; RIBEIRO, 2013).

É possível fazer uma classificação de foguetes, com relação ao propelente ou fonte de energia disponível. Sendo elas: Motores Foguete Químicos (podendo ser de propelente sólido, líquido ou híbrido), Motores Foguete Nucleares, Motores Foguete Elétricos (podendo ser termoelétricos: resistojet ou arcjet, eletrostáticos ou eletromagnéticos) e Motores Foguete Fotônicos (CARANDE; BRÓJO, 2011).

Os motores de foguetes não precisam de ar do meio ambiente para o seu funcionamento, sendo assim considerados motores de reação autônomos. Eles trabalham utilizando uma mistura de compostos, ou reagentes químicos. A propulsão é gerada pela ejeção de uma massa existente no veículo, chamada propelente, a qual deixa o veículo com uma determinada quantidade de movimento associada (CARANDE; BRÓJO, 2011).

Reações de combustão de propelentes líquidos ou sólidos são amplamente utilizadas nos sistemas de propulsão química de motores de espaçonaves a fim de produzir empuxo (SUTTON; BIBLARZ, 2001). A combustão de propelentes em um foguete é uma reação de oxi-redução, que se inicia entre o combustível e o oxidante na câmara de combustão, gerando energia no processo e produzindo um gás aquecido que sofre expansão, pressionando as paredes da câmara, o que resulta em uma força de reação sobre o foguete, o empuxo (PAUBEL, 2002; VASQUES; SOUZA, 2008).

Um grande empuxo pode ser obtido de duas maneiras: (1) consumindo uma grande quantidade de propelente lentamente ou (2) consumindo uma pequena quantidade de propelente rapidamente.

A velocidade de propulsão é determinada no momento do lançamento, quando os reservatórios de propelente do foguete estão cheios. À medida que os propelentes são queimados, o peso do foguete torna-se menor, ou seja, menor o peso que deve ser impulsionado pelo motor. Dessa forma, a aceleração do veículo aumenta gradativamente a partir do lançamento (VASQUES; SOUZA, 2008).

Com a finalidade de se atingir uma grande velocidade de propulsão, foi desenvolvida uma técnica de separação de estágios, onde foguetes menores são acoplados sobre os outros e descartados sequencialmente à medida que seus propelentes são consumidos, a fim de diminuir a massa da estrutura durante o voo. Cada estágio inicia seu movimento com uma velocidade inicial igual à velocidade final do estágio anterior (PAUBEL, 2002; MASCHIO, 2017).

Os foguetes que utilizam sistemas de propulsão a propelentes líquidos são formados pelos seguintes componentes: uma ou mais câmaras de empuxo, sistema de alimentação de propelentes e sistema de controle. O objetivo do sistema de alimentação é a transferência dos propelentes de seus reservatórios para a câmara de combustão (PAUBEL, 2002; MASCHIO, 2017).

Dois propelentes diferentes, um oxidante e um combustível, são armazenados em reservatórios separados e posteriormente misturados dentro da câmara de combustão. Alguns pares de propelentes reagem espontaneamente por contato após a mistura mesmo a baixas pressões e temperaturas, sendo por isso, chamados de pares hipergólicos. Essa reação de combustão espontânea de uma mistura de propelentes na ausência de uma fonte de ignição qualquer é chamada Hipergolicidade (MAAG; KLINGENBERG, 1996; BATONNEAU et al., 2014). Já outros bipropelentes requerem a utilização de dispositivos de ignição, como ignitores pirotécnicos e ignitores por centelha elétrica (SUTTON, GEORGE; BIBLARZ, 2001; SALVADOR; COSTA, 2004; DAVIS; YILMAZ, 2014). Essa propulsão causada pela ignição hipergólica exclui a necessidade de mecanismos complexos de ignição para as múltiplas partidas do motor do foguete (WILLIAM MÜLLER, 2016).

Como a hipergolicidade tem como característica desprezar um sistema de ignição, ela se torna uma propriedade importante, já que diminui o custo e aumenta a eficiência da combustão. É necessário apenas um sistema de injeção que misture eficientemente os fluidos para iniciar a combustão, isso reduz o número de componentes do sistema, conseqüentemente, a probabilidade de falhas. Quanto menor o peso do sistema hipergólico, mais favorável será para missões que exigem baixo peso na embarcação (BATONNEAU et al., 2014; WILLIAM MÜLLER, 2016).

Um fator muito importante a ser levado em consideração na escolha dos propelentes é o tempo de ignição, pois um tempo longo pode dificultar as partidas e um tempo muito

curto pode danificar o injetor (DAVIS; YILMAZ, 2014; ZHEN; WANG; LIU, 2017). O tempo de ignição é um dos parâmetros mais importantes na detonação, como já foi mostrado numérica e experimentalmente, o que torna o conhecimento desse parâmetro extremamente indispensável (WESTBROOK, 1984; CATOIRE et al., 2001).

2.2. Combustão

De maneira geral, a combustão normal pode ser entendida como um conjunto de reações exotérmicas que se manifestam rapidamente, podendo ou não ocorrer o aparecimento das radiações visíveis (CANCINO, 2004).

Ignição, desenvolvimento da chama, propagação e extinção da chama são as quatro etapas em que se divide a combustão, em condições normais de operação (HEYWOOD, 2012).

Uma mistura ar/combustível, com proporção entre seus componentes variável, queima rapidamente dentro dos motores do ciclo Otto devido à ação de uma descarga elétrica localizada na região da vela de ignição, atingindo altas temperaturas. A partir desse aumento térmico, parte-se da fase de ignição para a próxima fase, que é o desenvolvimento da chama. Nesta etapa, devido à alta temperatura atingida, ocorrem processos cinéticos na câmara de combustão, onde radicais reativos são formados a partir dos reagentes disponíveis (FERGUSON; KIRKPATRICK, 2001).

O momento da ignição é considerado um importante ponto de otimização, visto que uma ignição normal apresenta um melhor aproveitamento na conversão de trabalho em energia mecânica. Da mesma forma, em um tempo de ignição superior ao ótimo há perda de trabalho e há também a possibilidade de gerar danos ao motor (GIACOSA, 1988).

Na próxima etapa, de propagação da chama, as reações químicas, iniciadas após a centelha, já são autossustentáveis e forma-se a frente de chama. Nesta etapa, a propagação da frente de chama consome entre 90% e 95% do combustível disponível, considerando que o processo ocorra em condições favoráveis. Quando a proporção entre combustível e oxidante atinge valores desfavoráveis para que a reação se sustente, ocorre a última etapa, a extinção da chama (FERGUSON; KIRKPATRICK, 2001).

A combustão pode ocorrer por outros fatores que não a centelha, como por exemplo, por uma autoignição da mistura. Neste caso, no interior do cilindro em motores do ciclo Diesel, há um aumento na pressão e na temperatura, devido a uma combinação de fatores, e isto dá início a reações progressivas que conduzem a propagação de uma nova frente de chama (LENZ, 1992).

2.3. Cinética Química

As velocidades das etapas de formação e decomposição de espécies químicas e suas concentrações em função do tempo podem ser compreendidas e avaliadas pela vertente da Físico-Química conhecida como Cinética Química. Esse campo estuda, além de interações das espécies em reações químicas, a velocidade das mesmas, considerando fatores distintos. Essas avaliações são extremamente dependentes dos conceitos fundamentais da termodinâmica e permitem entendimento da natureza dos sistemas de reações, com estimativa de suas energias e estabilidades, bem como a formação e quebra de ligações químicas (LEVENSPIEL, 1986; CANCINO, 2004; TURNS, 2014).

As barreiras de reação e a probabilidade de colisões influenciam diretamente nas velocidades das etapas individuais. Um conjunto de reações intermediárias dá origem ao processo químico (reação) global (CHAVES, 2017; COTA, 2018).

Em um processo de combustão, essa análise é dada através das interações entre o combustível, o comburente e os compostos intermediários formados ao longo da queima, a nível molecular. Se conhecidos os parâmetros do sistema, como temperatura, pressão, entre outros, ela também permite o entendimento e a predição do comportamento de chamas (COTA, 2018).

Um conjunto de reações químicas elementares reversíveis com suas espécies químicas envolvidas no processo de combustão forma o mecanismo cinético químico. Em uma reação homogênea, a velocidade de reação é definida por r_A para um componente A, produto da reação, ou por $(-r_A)$ para um componente A, reagente da reação, segundo a equação 1: (CEREIJO, 2014; VAZ, 2018).

$$r_A = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_A}{dt} \right) = \frac{(\text{moles de A por reação})}{(\text{unidade de volume})(\text{unidade de tempo})} \quad \text{Eq. 1}$$

Essa velocidade de reação depende da composição, temperatura e pressão. Essas propriedades não são independentes, levando em consideração um sistema em quase equilíbrio. Dessa forma, a equação 1 pode ser escrita em função da temperatura e da composição (CEREIJO, 2014; LEVENSPIEL, 1986):

$$r_A = f_1(\text{temperatura})f_2(\text{composição}) \quad \text{Eq. 2}$$

A função que depende da temperatura, em muitos tipos de reações, pode ser ajustada por uma função k , no formato da equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 3}$$

onde k é o coeficiente de velocidade da reação, k_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Para uma ampla faixa de temperatura, costuma-se adotar uma forma modificada da equação de Arrhenius, dada pela expressão (GLASSMAN; YETTER, 2008; CEREIJO, 2014):

$$k = k_0 T^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 4}$$

sendo n o expoente da temperatura.

2.4. Hidrazina e seus derivados

Alguns exemplos de combustíveis muito usados em foguetes são a hidrazina (N_2H_4), e seus derivados ($\text{N}_2\text{H}_4/\text{UDMH}$ e $\text{N}_2\text{H}_4/\text{MMH}$): a monometilhidrazina (MMH), a dimetilhidrazina assimétrica (UDMH), queimando com tetróxido de nitrogênio (NTO) e o querosene (JP-4). Para os oxidantes podemos ter O_2 , N_2O_4 , F_2 , HNO_3 e H_2O_2 .

A dimetilhidrazina-assimétrica é mais estável do que a hidrazina e a monometilhidrazina, particularmente em altas temperaturas, mas fornece um impulso específico menor. A MMH, por sua vez, possui melhores propriedades térmicas, melhor resistência a choque e maior faixa de temperatura na fase líquida do que a hidrazina (SALVADOR; COSTA, 2004).

Uma combinação muito comum é a mistura monometilhidrazina/tetróxido de dinitrogênio ($\text{CH}_3\text{NHNH}_2/(\text{NO}_2)_2$) ou MMH/NTO. Para aplicações em que o ponto de congelamento do NTO é muito alto, ácido nítrico vermelho fumegante é usado como oxidante alternativo (KANNO et al., 2015).

Apesar de algumas desvantagens, como por exemplo, toxicidade, alto custo e elevada sensibilidade à compressão adiabática (risco de detonação), a hidrazina (N_2H_4) e seus derivados, juntamente com o tetróxido de nitrogênio (NTO), combustível e oxidante, respectivamente, formam pares hipergólicos, apresentando um bom desempenho quando comparada a outros combustíveis comuns, pois alcançam um elevado impulso específico (SALVADOR; COSTA, 2004), por isso, é um sistema bipropelente muito utilizado atualmente na propulsão espacial. Este sistema é muito sensível às condições de operação, e por isso, é necessário um conhecimento cinético detalhado das reações de ignição hipergólica, com o objetivo de otimizar o processo (INGRAM, 2004; KEESE et al., 2010; AK et al., 2011; DAIMON, 2014; ZHONG; 2014).

Já foi provado experimentalmente que hidrazina pura na fase gasosa pode suportar detonação, pois já foram observadas explosões violentas de hidrazina similares à detonação (JOST et al., 1963; PEDLEY et al., 1988).

A ignição hipergólica do sistema N_2H_4/NTO ocorre na fase gasosa, onde o NO_2 age como o principal oxidante, de acordo com a técnica usando gotículas de N_2H_4 em suspensão queimando em vapor de N_2O_4 , que foi usada por Lawyer para investigar a combustão da hidrazina (LAWYER, 1966). Com este estudo, foi possível descobrir que as gotículas de N_2H_4 queimaram em duas chamas: uma chama de decomposição interna e uma chama de oxidação externa. Além disso, Lawyer verificou que a temperatura dessas gotículas permaneceu no ponto de ebulição durante a queima do estado estacionário.

Tal comportamento também foi observado no trabalho de Salvador para comparar o desempenho de hidrazinas e de misturas de hidrazinas queimando com NTO, usando um modelo matemático unidimensional de câmaras de combustão bipropelentes líquidos onde o processo de combustão é controlado pela vaporização de gotas (SALVADOR; COSTA, 2004). Neste trabalho, eles concluíram que após o período de pré-aquecimento a gota atinge uma temperatura de equilíbrio próxima da temperatura de ebulição do líquido nas condições de pressão interna da câmara e após este período, a temperatura da gota permanece constante até a vaporização completa (SALVADOR; COSTA, 2004).

2.5. Modelos Cinéticos para a Decomposição de N_2H_4 e derivados

Em 1954, Gray e colaboradores examinaram a combustão explosiva da hidrazina gasosa (GRAY; LEE, 1954) e ao observar que a explosão ocorreu mais facilmente em misturas ricas em oxigênio e que foi impedida por um revestimento de superfície de KCl, concluíram que, possivelmente, radicais livres estariam envolvidos, não se tratando de uma simples reação de transformação bimolecular. Observaram também que a adição de argônio e nitrogênio facilitava a explosão, diferentemente da adição de hélio, que dificultava. Comparando-se as propriedades térmicas das misturas contendo diluentes inertes, Gray e colaboradores sugeriram que a explosão ocorreu devido ao autoaquecimento. Eles observaram a decomposição explosiva da hidrazina pura em temperatura entre 600 e 700°C. Em 1963, Gray e colaboradores estudaram a ignição espontânea da hidrazina gasosa pura e obtiveram resultados satisfatórios, no aspecto qualitativo, aos critérios de explosão térmica (GRAY; LEE; SPENCER, 1963).

Na busca de entender os aspectos cinéticos com relação à detonação da hidrazina, Jost e colaboradores realizaram um estudo da pirólise do óxido nítrico e da hidrazina em tubos de choque e observaram as medidas de absorção em detonações com N_2H_4 , além de estudarem a decomposição térmica da hidrazina em hélio em uma faixa de temperatura entre 1400 e 1550 K (JOST et al., 1963).

Michel e Wagner observaram características de uma decomposição em cadeia ao investigarem a decomposição térmica da hidrazina altamente diluída com Ar e He (0,03% -

0,5% N₂H₄) em ondas de choque, com temperatura entre 1100 – 1600 K (MICHEL; WAGNER, 1965). Quando adicionado em quantidades relevantes ([O₂/[N₂H₄] > 2), o oxigênio acelerou de forma notável a decomposição da mistura N₂H₄/Ar. Também foi determinada quantitativamente a amônia formada durante a pirólise da hidrazina. Acima de 1400 K, foi detectada a presença do radical NH.

Miyajima e Sakamoto calcularam o tempo de ignição da fase gás da mistura N₂H₄/NO₂, onde a distância entre a posição de injeção de combustível e a posição da chama foi medida em vazão quase constante (MIYAJIMA; SAKAMOTO, 1973). Combustível gaseificado foi injetado com fluxo oxidante na entrada da seção de teste composta de um tubo de vidro de quartzo especificamente preparado. Eles observaram que o tempo de atraso da ignição, medido nas faixas de pressão 40-90 torr e de temperatura 70-160 °C, foi considerado inversamente proporcional ao quadrado da pressão total e provaram que os jatos coaxiais N₂H₄/NTO gasosos são auto inflamáveis mesmo em ambientes de baixa temperatura (300 – 400 K) e pressão (0,005 – 0,01 MPa). A expressão obtida do ajuste linear:

$$\frac{\tau P^2}{T^4} = 3.04 \times 10^{-20} \exp\left(\frac{4550}{T}\right) \quad \text{Eq. 5}$$

Onde τ é o tempo de ignição em segundos, P é a pressão total em atm e T é a temperatura em K.

Pedley e colaboradores estudaram a detonação do vapor da hidrazina (PEDLEY et al., 1988). A decomposição térmica de N₂H₄ já foi estudada por diversos pesquisadores (GRAY; LEE, 1954; GRAY; LEE; SPENCER, 1963; JOST et al., 1963; MICHEL; WAGNER, 1965; PEDLEY et al., 1988; CATOIRE et al., 2001; KONNOV; DE RUYCK, 2001; SCHMIDT; GORDON, 2013).

Konnov e Ruyck propuseram um mecanismo para decomposição térmica de hidrazina amplamente validado contra dados experimentais de tempo de ignição obtidos em tubos de choque à baixas pressões e pressão atmosférica e dados de velocidade da chama (KONNOV; DE RUYCK, 2001). O mecanismo consiste em 51 reações e 11 espécies químicas. Eles estimaram os coeficientes de velocidade para várias reações de decomposição empregando dados termodinâmicos atualizados e a Teoria de Estado de Transição. Dessa forma, promoveram a estimativa dos coeficientes de velocidade para as reações de formação dos radicais N, NNH e N₂H₃, além dos radicais H, NH e NH₂, através das reações de abstração do átomo de Hidrogênio de NH₃, NH₂, NH e N₂H₄ na faixa de temperatura de 1000 a 2000 K. Eles observaram que a decomposição inicial de N₂H₄ em radicais NH₂ e a subsequente reação N₂H₄ + NH₂ → NH₃ + N₂H₃ são as principais etapas para o consumo de hidrazina em misturas diluídas e em conjunto com a reação NH₂ + NH₂ → N₂H₂ + H₂ controlam a velocidade de propagação de uma chama de hidrazina. As velocidades calculadas de tais chamas de decomposição estão de acordo com os

experimentos de baixa pressão e pressão atmosférica para hidrazina pura e suas misturas com Ar, N₂, H₂O e NH₃.

Catoire e colaboradores tinham como objetivos construir um modelo cinético detalhado e atualizado para a decomposição explosiva da hidrazina gasosa para a simulação de detonação de N₂H₄ pura e desenvolver um modelo cinético reduzido para ser usado em simulações numéricas de fluxos de reação (CATOIRE et al., 2001), baseando-se, principalmente, nos dados apresentados por Dean e Bozzelli, que introduziram algumas novas considerações a respeito do mecanismo da hidrazina (DEAN; BOZZELLI, 2000), como por exemplo, o efeito da pressão para algumas importantes reações a 0,1 – 10 atm. Porém, Catoire e colaboradores constataram que apesar das otimizações já feitas, existe uma falta de dados relativos às reações dependentes da pressão. O modelo proposto por eles possui 13 espécies químicas e 33 reações elementares.

Schmidt e Gordon investigaram a decomposição da hidrazina na fase gasosa e a possibilidade de uso do irídio como catalisador (SCHMIDT; GORDON, 2013).

A combustão hipergólica da mistura N₂H₄/NO₂ já é objeto de estudo há algumas décadas. Daimon e colaboradores realizaram um experimento a fim de observar a explosão induzida por contato dos propelentes líquidos hipergólicos, hidrazina (gota) e tetróxido de nitrogênio (poça) (DAIMON; TANAKA; KIMURA, 1985). Eles observaram que a probabilidade e a força das explosões aumentavam com o tamanho da gota e a velocidade de impacto. Observaram também que as explosões de N₂H₄/N₂O₄ sempre emitiam luz simultânea. Ao observarem uma camada dispersa na superfície deprimida de N₂O₄ imediatamente antes do início da explosão, eles sugeriram que há uma gaseificação repentina de uma fina camada superficial de N₂O₄ líquido, que foi aquecida acima do ponto de ebulição.

Ohminami e colaboradores reuniram os dados mais relevantes presentes na literatura sobre a combustão da combinação N₂H₄/NTO e propuseram um modelo de reação cinética detalhada de combustão do combustível hidrazina com o oxidante NTO para o modelo numérico de propulsores bipropelentes (OHMINAMI et al., 2009). Eles construíram esse modelo de reação integrando o maior número possível de reações elementares no sistema N/H/O. Depois, incorporaram em um simulador e extraíram as reações elementares adequadamente. O modelo reduzido foi composto de 61 reações e 28 espécies químicas e foi incorporado na simulação do propulsor.

Utilizando dados já existentes na literatura para comparação, eles obtiveram novos resultados, como: o tempo de ignição é mais sensível à razão oxidante/combustível do que à temperatura inicial. Foram analisados perfis de temperatura, N₂H₄, NO₂ e NO e as maiores características aparecem no perfil do NO: o NO aumenta gradualmente antes da fase de ignição, aumenta rapidamente no início da ignição concorrentemente com o aumento da temperatura, e atinge o pico com a maior parte consumida. Após a ignição, o ácido nítrico torna-se muito pouco. As reações de NO são umas das principais reações no sistema hidrazina e NTO.

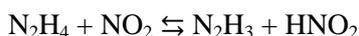
Este mecanismo é questionável em um importante ponto: o fato de a decomposição dos reagentes não ocorrer a baixas temperaturas contradiz a baixa temperatura da autoignição. Em seu mecanismo, a combustão prosseguiria em reações de cadeia iniciada pela produção de radicais a partir da decomposição térmica de reagentes.

A fim de entender a origem cinética química na natureza hipergólica, característica da hidrazina, Daimon e colaboradores avaliaram os dados termoquímicos para as espécies relevantes na combustão da mistura N_2H_4/NO_2 (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2013). Eles propuseram um modelo cinético químico detalhado para a combustão dessa mistura em fase gasosa e sugeriram que a origem da ignição em baixas temperaturas é a sequência reacional de abstrações de hidrogênio da hidrazina pelo NO_2 . Sendo $N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 \rightarrow N_2H_2 \rightarrow NNH \rightarrow N_2$. Apesar de esse mecanismo preliminar satisfazer as previsões da ignição hipergólica, eles sugeriram que ainda haviam melhorias a serem feitas, como por exemplo, levar em consideração a produção de N_2H_3ONO e suas reações consecutivas e as reações envolvendo os isômeros de N_2H_2 e HONO.

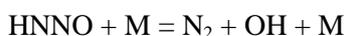
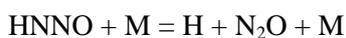
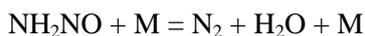
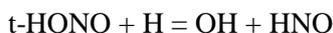
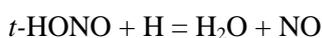
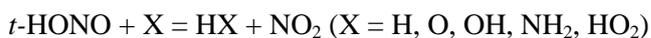
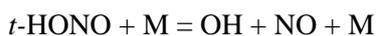
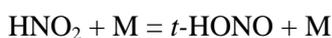
Lai, Zhu e Lin investigaram as reações de N_2H_4 com isômeros de N_2O_4 (LAI; ZHU; LIN, 2012). Raghunath, Lin e Lin investigaram as reações $N_2H_4 + NO_x$ ($x = 1-3$) e suas reversas e observaram que as reações de N_2H_4 com NO e NO_2 produzindo $N_2H_3 + HNO$ e $N_2H_3 + c\text{-HONO}$ através da abstração de H eram dominantes. Os resultados mostraram que o processo de abstração de H é o canal mais favorável de baixa energia para cada reação (RAGHUNATH; LIN; LIN, 2014).

Observando o trabalho de Ohminami (OHMINAMI et al., 2009), Daimon e colaboradores notaram que a provável reação de iniciação, $N_2H_4 + NO_2$, e suas reações consecutivas não foram incluídas no mecanismo (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014). Utilizando cálculos mecânico-quânticos e a teoria do estado de transição, Daimon e colaboradores, construíram um mecanismo cinético químico, chamado de mecanismo B, que pode prever a ignição hipergólica da mistura N_2H_4/NO_2 à temperatura ambiente. Segundo os autores, em baixas temperaturas, a ignição hipergólica acontece porque o NO_2 abstrai, em reações sucessivas, o hidrogênio do N_2H_4 , N_2H_3 , N_2H_2 , NNH .

A alta reatividade entre N_2H_4 e NO_2 já havia sido explicada por Sawyer e Glassman, em seus estudos sobre as reações de N_2H_4 com O_2 , NO e NO_2 , como sendo resultado da eficácia deste último na abstração de hidrogênio ou, da mesma forma, a hidrazina é uma fonte disponível de hidrogênio (SAWYER; GLASSMAN, 1967). Uma grande parte do calor é liberado durante essas reações e o aumento da temperatura acelera as reações de iniciação, que tem energias de ativação na faixa de 9 – 12 kcal/mol:



Na combustão da hidrazina à temperatura ambiente, a gaseificação repentina de uma camada de líquido superaquecido formada no limite de dois líquidos ocorre espontaneamente e uma reação violenta semelhante à detonação é observada (DAIMON; GOTOH; KIMURA, 1991; DAIMON; TANAKA; KIMURA, 1985; TANAKA; DAIMON; ITSURO, 1985). A iniciação hipergólica do sistema Hidrazina/NTO ocorre na fase gasosa. Com a vaporização do tetróxido de nitrogênio líquido, o equilíbrio entre N_2O_4 e NO_2 é deslocado no sentido do NO_2 , favorecendo a ignição hipergólica da mistura $N_2H_4/N_2O_4-NO_2$. O mecanismo cinético químico para essa mistura, desenvolvido por Daimon e colaboradores, e tomado como base para a construção do mecanismo que será proposto por este trabalho, inicia na reação $N_2H_4 + N_2O_4$ e as reações sequenciais $N_2H_x + NO_2$ ($x = 4 - 1$), que serão melhores discutidas nos próximos tópicos, produzem HNO_2 , t -HONO e N_2H_3O (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014). As reações consecutivas que eles apresentaram em seu mecanismo foram obtidas através de trabalhos anteriormente publicados (DEAN; BOZZELLI, 2000), sendo apresentadas a seguir:



Hogoboom, Han e Kilin realizaram um estudo computacional da combustão da hidrazina com N_2O_4 em condições extremas a fim de determinar a via de reação que ocorre durante a autoignição espontânea. Eles usaram a razão 1:1 de moléculas de N_2H_4 e N_2O_4 . Nanogotas de combustível e oxidante foram injetados na câmara de combustão, onde há colisão, mistura e interação química. A simulação da reação química foi baseada na

dinâmica molecular ab initio e realizada utilizando as condições iniciais de alta pressão e temperatura. Eles puderam observar a formação de H_2O , N_2H_2 , NO , NO_2 , HONO e HONO_2 (HOGOBOOM; 2017).

Tani e colaboradores realizaram um estudo numérico da combustão hipergólica de sprays de hidrazina em fluxos de N_2O_4 . Eles notaram que até o momento da autoignição, a mistura de vapor de N_2H_4 e gás NTO ambiente foi pré-aquecida por reações de abstração de hidrogênio, enquanto a evaporação das gotículas diminuiu a temperatura das misturas de gás. Quando a temperatura do fluxo de NTO era menor que 400 K, a autoignição não era favorecida, pois o calor liberado pelas reações de abstração de H era menor que o calor latente das gotas. Dessa forma, acredita-se que o calor liberado pelas reações de gotas de N_2H_4 na fase líquida sejam necessárias para a autoignição em baixas temperaturas (TANI et al., 2017).

Nas seções seguintes, serão apresentados os dados cinéticos de reações específicas e que são críticas para o mecanismo de reação global.

2.5.1. Reações $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{O}_4$

Tetróxido de nitrogênio (N_2O_4 , NTO, D_{2h}) possui os isômeros (Figura 2): c_1 - N_2O_4 (C_1), c - N_2O_4 (C_s) e t - N_2O_4 (C_s). Daimon e colaboradores calcularam os calores de formação dessas moléculas usando o método mecânico quântico CBS-QB3, e são, respectivamente, -1,47; 8,33; 9,56 e 5,75 kcal/mol (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014). Desta forma, N_2O_4 (D_{2h}) é a forma que deve prevalecer no sistema.

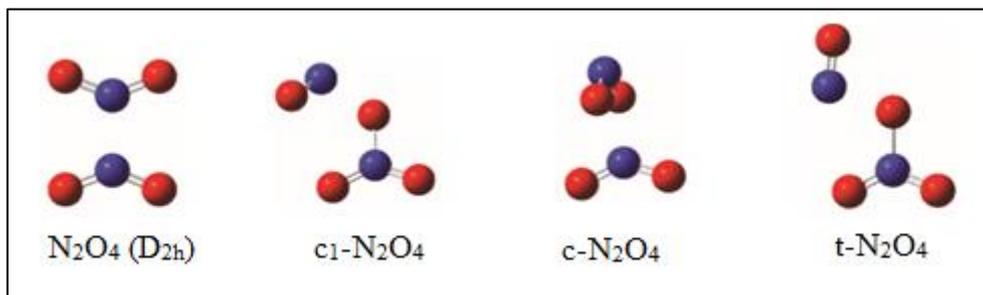


Figura 2. Isômeros conformacionais de N_2O_4 .

De acordo com Lai, Zhu e Lin, as reações de N_2H_4 com t - N_2O_4 e c_1 - N_2O_4 para produzir $\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{H}_3\text{NO}$ podem ocorrer espontaneamente (LAI; ZHU; LIN, 2012). Diferentemente das reações de N_2H_4 com N_2O_4 e c - N_2O_4 que precisam superar barreiras de 14,2 e 10,6 kcal/mol.

Daimon, Terashima e Koshi avaliaram em seu trabalho os coeficientes de velocidade, as composições de equilíbrio dos isômeros do NO_2 e N_2O_4 , os dados termoquímicos dessas espécies, a função das reações de $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N}_2\text{O}_4$ na ignição hipergólica e os perfis de energia potencial (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014).

Na avaliação das frações molares, em pressão de 2 atm, eles observaram que o NO_2 é a espécie majoritária em temperatura superior a 320 K, enquanto as frações molares dos isômeros N_2O_4 ficaram sempre menores que 0,001.

As reações a seguir foram consideradas lentas demais para ajudarem na ignição hipergólica em temperaturas abaixo de 400 K (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014).



De acordo com Lai e colaboradores, $t\text{-N}_2\text{O}_4$ e $c\text{-N}_2\text{O}_4$ reagem espontaneamente com N_2H_4 para produzir $\text{HONO}_2 + \text{N}_2\text{H}_3\text{NO}$ (LAI; ZHU; LIN, 2012).



Os produtos dessa reação são moléculas estáveis e a produção de radicais a partir desses produtos é dificultada a baixas temperaturas, tornando a reação lenta demais para a ignição.

2.5.2. Reações $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NO}_2$

De acordo com Daimon, Terashima e Koshi, as reações de NO_2 com N_2H_4 , que possuem três estados de transição, são candidatas às reações de iniciação da ignição hipergólica (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014). A formação de N_2H_3 e HNO_2 (R. 1) possui um estado de transição com menor barreira de energia, porém a energia dos produtos é maior que a energia do estado de transição (Figura 3). Os autores não revelaram os coeficientes de velocidade esta reação. Já para a reação de produtos $\text{N}_2\text{H}_3 + t\text{-HONO}$ (R. 2), existem duas vias de reação, onde a energia dos produtos é menor que as energias de ambos os estados de transição. Para este trabalho, optou-se adotar apenas a via de menor barreira de energia, portanto e os coeficientes de velocidade são expressos por:

$$k_2(T) = 12,52 \times T^{3,36} \exp(-11346,3/RT) \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$$

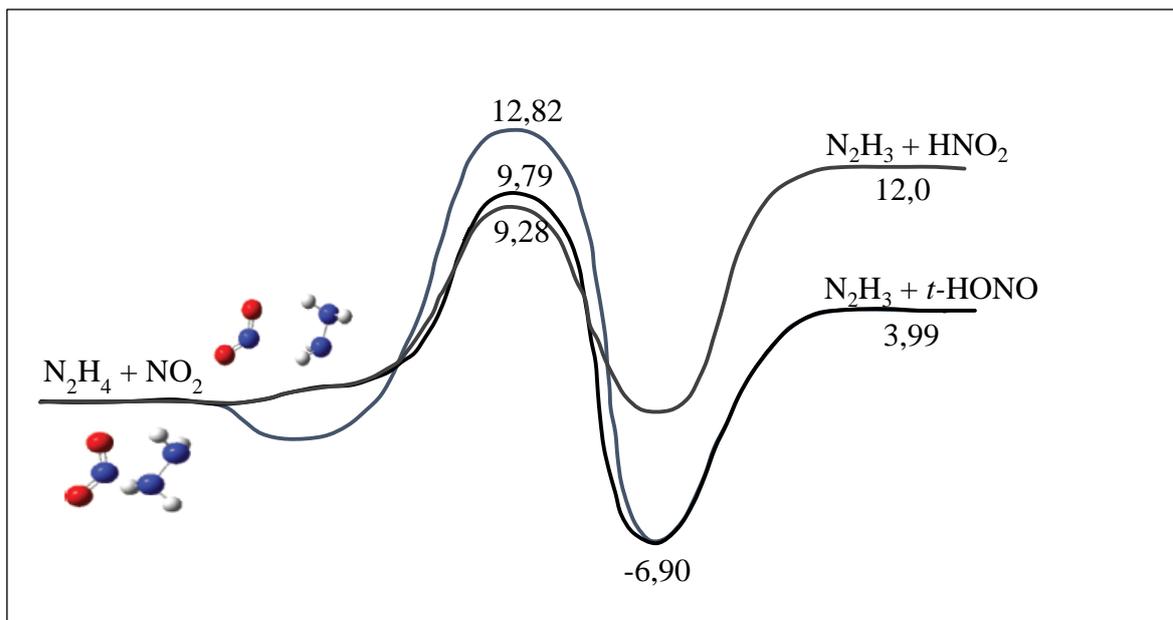
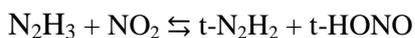


Figura 3. Perfis de energia para as reações $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NO}_2$. As energias estão em kcal/mol. Adaptado de (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014).

2.5.3. Reações $\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NO}_2$

O N_2H_3 produzido pelas reações anteriores (de $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NO}_2$) reagirá com NO_2 através das reações:



Daimon e colaboradores perceberam que a primeira reação é dominante à pressões menores que 2 atm (Figura 4) (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014).

A análise de sensibilidade sugere que a reação que forma $c\text{-N}_2\text{H}_2$ é mais importante para a determinação da temperatura. Ao reagir com NO_2 , o isômero $c\text{-N}_2\text{H}_2$ produz rapidamente NNH, através de uma etapa sem barreira.

2.5.4. Reações $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NO}_2$

Os produtos N_2H_2 (Figura 5) resultantes das reações anteriores ($\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NO}_2$) reagirão com o NO_2 .



$$k(T) = 1,12 \times 10^{-3} T^{4,47} \exp(-7183/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$k(T) = 4,79 T^{3,26} \exp(2732/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

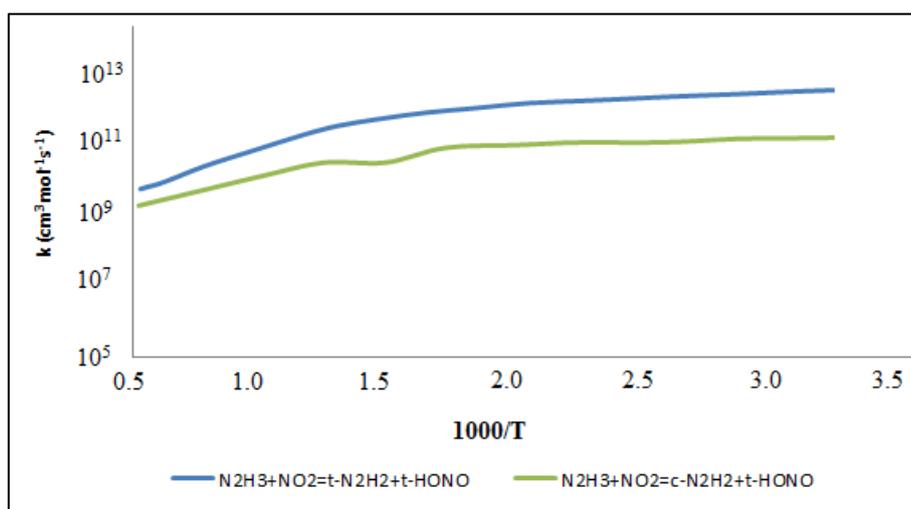


Figura 4. Coeficientes de velocidade da reação $\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NO}_2$ a $P = 1$ atm. Adaptado de (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014).

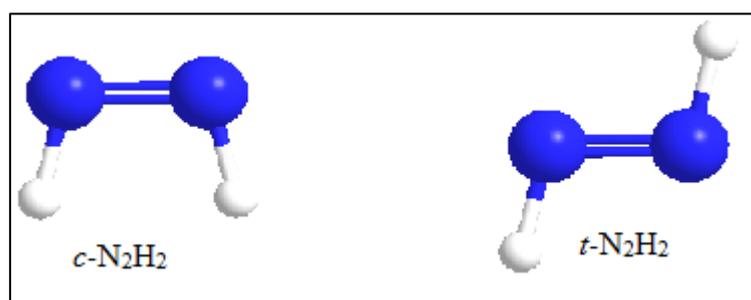
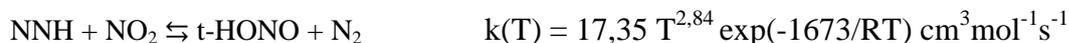


Figura 5. Isômeros da molécula N_2H_2 .

Daimon e colaboradores incluíram no modelo cinético atual, dois isômeros conformacionais do N_2H_2 : $t\text{-N}_2\text{H}_2$ e $c\text{-N}_2\text{H}_2$ (Figura 5) (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014). As entalpias de formação a 298,15 K são 48,17 kcal/mol e 53,32 kcal/mol, respectivamente. Por 5,15 kcal/mol, o isômero trans apresenta mais estabilidade que o $c\text{-N}_2\text{H}_2$. A reatividade desses isômeros com o NO_2 é bastante diferente. A energia do produto da reação trans (-14,98 kcal/mol) é maior que a do complexo (-18,2 kcal/mol) formado após o estado de transição, com barreira de energia de 11,9 kcal/mol. O complexo de reagentes formado inicialmente possui energia de -1,21 kcal/mol. Já para a reação cis, o complexo de reagentes possui energia de -1,91 kcal/mol enquanto a barreira de energia é de -0,89 kcal/mol. A energia dos produtos é de -20,33 kcal/mol.

2.5.5. Reações NNH + NO₂

O perfil de energia (Figura 6) da reação



tem comportamento similar ao perfil de energia da reação de $c\text{-N}_2\text{H}_2 + \text{NO}_2$, onde um aduto de baixa energia (-1,91 kcal/mol) formará os produtos N_2 e $t\text{-HONO}$, com energia de -84,76 kcal/mol, através de um estado de transição (1,03 kcal/mol), o que faz essa reação ser muito exotérmica devido à produção de N_2 . Espera-se que essa liberação de calor seja a maior responsável pela ignição hipergólica a baixas temperaturas, pois esse aumento da concentração de N_2 causa o aumento da temperatura no período de indução, que vai acelerar as reações de iniciação $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NO}_2$ (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014).

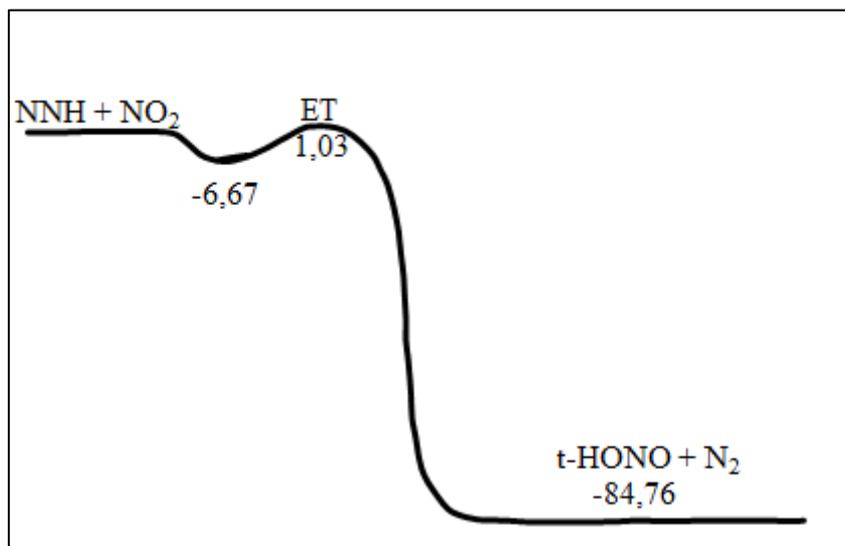


Figura 6. Adaptado de (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014). Perfil de energia da reação NNH + NO₂, com produção de trans-HONO e N₂. As energias estão em kcal/mol.

2.6. Ferramentas para a simulação numérica

2.6.1. Escolha do integrador

A caracterização de sistemas cada vez mais complexos atualmente é possível devido aos grandes avanços na área de simulação numérica. Muitos problemas científicos e de engenharia são descritos por sistemas de equações algébrico-diferenciais (EDAs), formado tanto por equações diferenciais quanto por equações algébricas. Este conjunto misto de equações deve ser previamente caracterizado quanto à resolubilidade, índice diferencial e

condições iniciais, para que seja possível utilizar um código computacional capaz de resolvê-lo numericamente e podem ocorrer também indiretamente quando se resolvem equações diferenciais parciais, como, por exemplo, nos modelos de transferência de calor e de processos químicos (ASCHER; PETZOLD, 1998).

A análise de sensibilidade paramétrica do modelo de equações algébrico-diferenciais pode fornecer informações úteis para a estimativa de parâmetros, otimização, sensibilidade do processo, simplificação do modelo e projeto experimental. Em consequência disso, algoritmos capazes de realizar eficientemente essa análise são de grande valia para pesquisadores em diversos campos (MALY; PETZOLD, 1996).

No entanto, sistemas de EDAs podem apresentar uma dificuldade de resolução consideravelmente maior se comparados a sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDOs) (SILVA, 2013). Um caminho tradicional adotado para a solução destes sistemas é a transformação das equações algébricas em equações diferenciais, gerando um sistema de equações diferenciais ordinárias equivalentes. Como se pode prever, este tipo de procedimento gera dificuldades quanto à interpretação física das equações e variáveis, além de consumir tempo e esforço computacional para as diferenciações e manipulações algébricas necessárias. Somado a isso, informações significativas podem ser perdidas ao longo das diferenciações efetuadas nas equações algébricas (PESSANHA; 2005; SILVA, 2013).

A partir de 1960, inicia-se o estudo da teoria analítica dos sistemas de EDAs. Em 1971, Gear estudou, através de um método numérico, os sistemas com restrições algébricas. Com o passar dos anos, diversos códigos surgiram, entre eles o DASSL (Differential Algebraic System Solver) de Brenan e colaboradores (BRENAN; CAMPBELL; PETZOLD, 1989). Estes códigos reforçaram a conveniência de tratar os sistemas algébrico-diferenciais diretamente, mantendo as relações originais entre variáveis e efetuando menor manipulação algébrica antes da integração do sistema.

A partir daí, alguns solucionadores foram criados, dentre eles o DASPK, que é um solucionador geral de EDAs de forma:

$$F(t, y, y') = 0 \quad \text{Eq. 6}$$

onde F , y e y' são vetores N -dimensionais, e um conjunto consistente de condições iniciais $y(t_0) = y_0$, $y'(t_0) = y_b$ é dado, ou seja, $F(t_0, y_0, y_b) = 0$. A integração de (Eq. 6) em um intervalo especificado, muitas vezes é realizada substituindo as derivadas por aproximações de diferença e usando um método preditor-corretor. Um palpite inicial para a nova solução é desenvolvido avaliando um polinômio preditivo, que interpola os valores da solução em etapas anteriores. A nova solução é então computada na etapa do corretor, resolvendo um sistema não-linear de equações. Os polinômios preditores e corretores são especificados usando fórmulas de diferenças reversas até a ordem 5. O método é adaptativo: seleciona o tamanho da etapa e a ordem de integração, dependendo das mudanças temporais na solução y e de um controle de erro especificado pelo usuário (PESSANHA; 2005). Uma descrição completa do método de integração é fornecida na

literatura (BRENAN; 1989). Em cada etapa do corretor, uma sequência de sistemas não lineares

$$F(t, y, \alpha y + \beta) \quad \text{Eq. 7}$$

é resolvido por uma iteração do tipo Newton, que requer a solução de um sistema linear $Cx=d$, onde a matriz de iteração C é dada por:

$$C = \frac{\partial F}{\partial y} + \alpha \frac{\partial F}{\partial y'} \quad \text{Eq. 8}$$

O DASPK faz parte da família DASSL (BRENAN; 1989), que utiliza um método direto para a solução de sistema linear e é o solucionador utilizado, juntamente ao DVODE, no Kintecus para a resolução do mecanismo estudado neste trabalho. O DVODE é um solucionador de equações diferenciais ordinárias de valor inicial para sistemas rígidos e não rígidos, que usa métodos de coeficiente variável em vez de métodos de interpolação de passo fixo na versão separada de precisão dupla e simples (real) (BROWN; 1989).

2.6.2. Dados termodinâmicos

As propriedades termodinâmicas de cada espécie são uma das necessidades para a solução de equações, sendo elas: Entalpia (H), Entropia (S) e Capacidade calorífica (Cp) de cada espécie como função da temperatura e pressão (FERNANDES et al., 2006).

A entalpia, que basicamente é a quantidade de energia de uma determinada reação química, é calculada pela soma das entalpias multiplicada pelos coeficientes estequiométricos correspondentes (FERNANDES et al., 2006). Da mesma forma ocorre com a Energia Interna (U):

$$\Delta_R H = \sum v_i H_i \quad \text{Eq. 9}$$

$$\Delta_R U = \sum v_i U_i \quad \text{Eq. 10}$$

Através deste cálculo pode-se determinar a entalpia de qualquer espécie em relação aos elementos atômicos. Estes elementos podem ser definidos com entalpia zero, mas por

convenção, o estado de referência de entalpia zero é definido para cada um dos elementos em sua forma mais estável a temperatura $T = 298,15 \text{ K}$ e pressão $p = 1 \text{ bar}$. Isto se faz necessário devido o fato de um elemento não poder se transformar em outro através de reação química. As entalpias absolutas podem ser dadas para cada composto químico a partir da definição: A entalpia padrão de formação de um composto é a entalpia de reação da sua reação de formação a partir dos elementos puros em seu estado mais estável a $T=298,15 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ bar}$, sendo caracterizada por “ 0 ”.

Quando há transferência de calor para um sistema, há mudança na temperatura. E a Capacidade calorífica (C) descreve essa mudança de temperatura dT resultante dessa transferência de calor δQ :

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad \text{Eq. 11}$$

A capacidade calorífica depende das condições do sistema durante a adição de calor. Se a pressão do sistema for constante, haverá aumento da temperatura e do volume de energia pV através da expansão dos limites do sistema, a partir da transferência de calor. Por isso, a capacidade calorífica a pressão constante (C_p) é maior do que a capacidade calorífica a volume constante (C_v). Partindo dos princípios da Primeira Lei da Termodinâmica, em que:

$$dU = \delta Q \text{ para volume constante} \quad \text{Eq. 12}$$

e,

$$dH = \delta Q \text{ para pressão constante} \quad \text{Eq. 13}$$

obtemos:

$$dU = \delta Q = C_v dT \quad v = \text{constante} \quad \text{Eq. 14}$$

$$dH = \delta Q = C_p dT \quad p = \text{constante} \quad \text{Eq. 15}$$

Em alguns casos, C_v e C_p podem ser calculados usando as expressões convencionais da Termodinâmica Estatística.

A partir das equações acima, tendo o conhecimento de C_v ou C_p ($C_p = C_v + nR$), pode-se obter U e H para cada temperatura:

Para volume constante,

$$U_T = U_{298} + \int_{298\text{ K}}^T C_v dT' \quad \text{Eq. 16}$$

Para pressão constante,

$$H_T = H_{298} + \int_{298\text{ K}}^T C_p dT' \quad \text{Eq. 17}$$

H, U e C são valores extensivos, pois dependem da quantidade de substância (número molar). Porém, é bastante comum e vantajoso calcular em termos de valores intensivos. Dessa forma, podem-se definir valores molares (/mol) e específicos (/unidade de massa).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Kintecus[®]

O kintecus[®] é um software criado com a finalidade de modelar as reações de processos químicos, biológicos, nucleares e atmosféricos, através de um sistema de planilhas que inclui: uma planilha de reação, uma de descrição de espécies e outra de descrição de parâmetros, incluindo os termodinâmicos. Possui múltiplos bancos de dados termodinâmicos contendo dados como G, E, H, S, Cp, K e Kp em milhares de espécies em uma ampla faixa de temperatura (300K – 6000 K). Reações adiabáticas ou não-adiabáticas podem ser realizadas a volume ou pressão constante, juntamente com temperatura e volumes opcionais, perturbações nas ondas de concentrações ou perfis definidos. Possui um módulo de análise de incerteza muito fácil e completa de usar (execuções de amostragem de Monte Carlo) para calcular comportamentos médios da “vida real” com faixas de confiança/derivações padrão do seu sistema químico, considerando desvios. Neste módulo é possível ajustar e otimizar parâmetros, como coeficientes de velocidade, concentrações e temperaturas iniciais, energia de ativação, entre outros. O kintecus[®] dispõe de cinco integradores que podem ser selecionados de acordo com o sistema de equações a ser resolvido. São eles: Bader-Deuflhard, Cash-Karp-Runge-Kutta, Gear’s BDF, DVODE e DASPK.

Como já foi falado anteriormente, neste trabalho, utiliza-se os dois últimos integradores, codificados no software como 4 e 5, respectivamente. O sistema de equações envolvido neste trabalho é bastante complexo e envolve um grande número de reações, além de utilizar EDAs. Por estes motivos, para que o software consiga resolver este sistema, é necessário um integrador robusto que seja próprio para EDAs.

Diversos aspectos termodinâmicos podem ser controlados em um modelo através do Kintecus, dentre eles: pressão constante, isotérmica, não isotérmica, volume constante, perturbações programadas de temperatura e outras mais.

Para utilizar o modo termodinâmico do Kintecus, basta especificar na linha de comando a opção “-THERM”. Neste modo, o software calcula entalpias, capacidades de calor e constantes de taxa reversa para qualquer reação reversível presente.

As planilhas são disponibilizadas no formato Excel, que é a interface adotada pelo kintecus[®]. Ao selecionar um sistema de reações específico, o software abre uma planilha denominada *Control* (Figura 7), responsável pela execução do programa. Nela, é possível plotar os gráficos, após terem sido realizados todos os ajustes necessários para a simulação. É nesta aba também que é feito o ajuste do integrador, entre outros comandos, em “*Kintecus Switches*”.

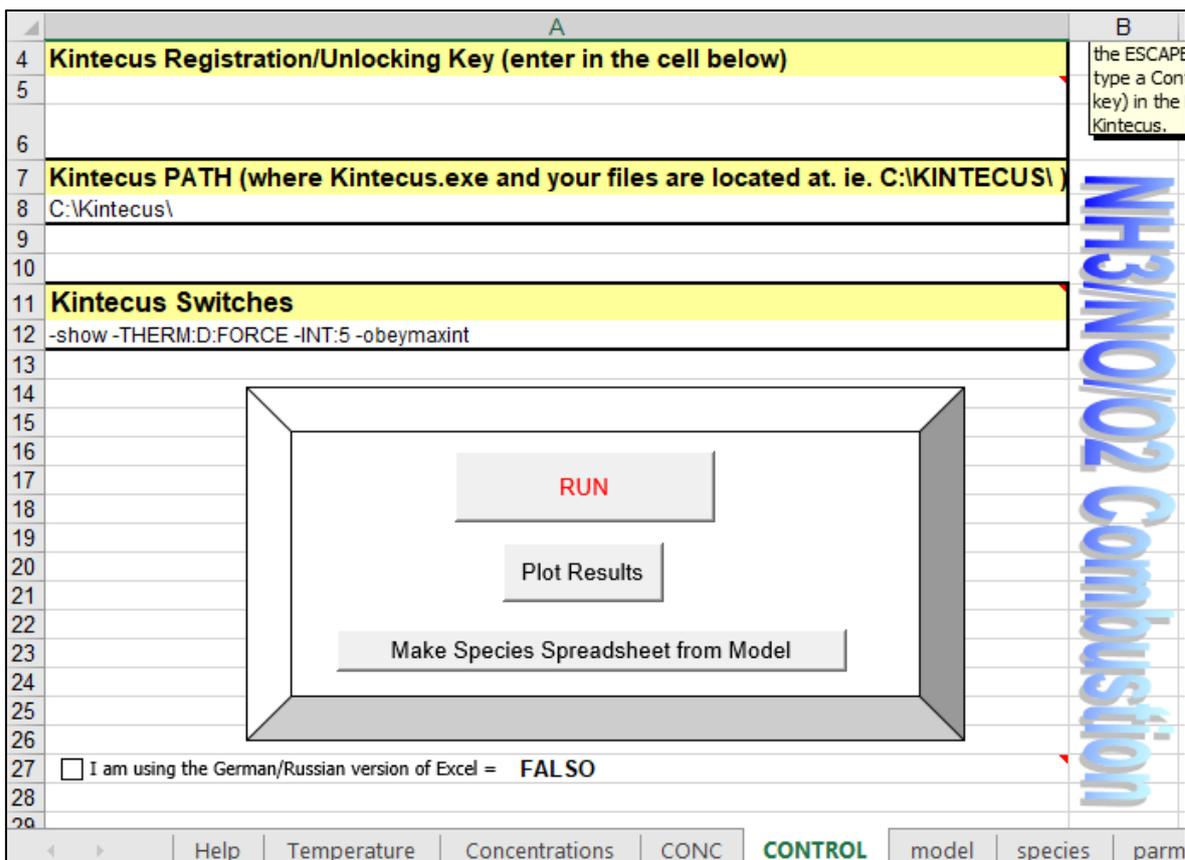


Figura 7. Aba *Control* do software Kintecus.

Passando para a aba seguinte, é possível visualizar as reações envolvidas e parâmetros cinéticos, bem como suas referências, descritos na Planilha denominada *Model Description SpreadSheet*, conforme ilustrado na figura 8.

	A	B	C	D	E	F
156	2,29E+11	0	18,37	NO3+NO2=NO+NO2+O2	1958sch/dav1841	
157	7,00E+12	0	10,48	N2H4+H=N2H3+H2	1995vag777-790	
158	8,50E+13	0	1200	N2H4+O=N2H2+H2O	1969geh/hoy956	
159	4,80E+06	2	-2,70205	N2H4+OH=N2H3+H2O	dean&bozzelli2000	
160	4,80E+00	3,6	3,21	N2H4+NH2=N2H3+NH3	2006li/zha64304	
161	1,00E+17	0	138,16	N2H3+M=N2H2+H+M	konnov&ruyck	
162	1,60E+12	0	0	N2H3+H=NH2+NH2	1971von/hoy1287	
163	1,70E+08	1,5	2,70205	N2H3+O=N2H2+OH	dean&bozzelli2000	
164	3,00E+13	0	0	N2H3+O=NH2+HNO	dean&bozzelli2000	
165	1,00E+13	0	1000	N2H3+OH=N2H2+H2O	a	
166	1,00E+12	0	15000	N2H3+OH=NH3+HNO	a	
167	2,00E+13	0	0	N2H3+NH=N2H2+NH2	miller/smoore1983	
168	5,00E+16	0	209,34	N2H2+M[H2O(15);H2(2);N2(2);O2(2)]=NNH+H+M	glarborg/miller/kee1986	
169	5,00E+13	0	1000	N2H2+H=NNH+H2	a	
170	3,20E+09	1,03	-11,30704	H2NN+O=NH2+NO	dean&bozzelli2000	
171	3,30E+08	1,5	-2,0785	N2H2+O=NNH+OH	dean&bozzelli2000	
172	5,90E+01	3,4	-5,704	N2H2+OH=NNH+H2O	1996lin/dua6298-6306	
173	1,00E+13	0	25,12	N2H2+NH=NNH+NH2	konnov&ruyck	
174	8,70E-02	4,05	-6,735	N2H2+NH2=NNH+NH3	1996lin/dua6298-6306	
175	4,00E+12	0	49,884	N2H2+NO=N2O+NH2	dean&bozzelli2000	
176	3,00E+08	0	0	NNH=N2+H	dean&bozzelli1995	
177	1,00E+14	0	0	NNH+H=N2+H2	a	
178	3,07E+14	-0,76	6,443	NNH+O=N2O+H	2003haw/mac6792-6803	
179	3,02E+12	0,64	-7,657	NNH+O=NH+NO	2003haw/mac6792-6803	

Help Temperature Concentrations CONC **CONTROL** **model** species parm therm O_FREETHERM TRANSPORT

Figura 8. Aba *Model* do software Kintecus.

Na planilha de descrição de espécies (Figura 9), denominada *Species*, constam as espécies químicas envolvidas nas reações e que deverão fazer parte da simulação, bem como suas respectivas concentrações iniciais.

#	Species	Residence Time in CSTR(s)	Initial Conc.	Display Output (Y/N) ?	External Conc.	SSA ? (Y/N)	Constant File? (Filename/#/No)	Comments
4	NH3	0	7,60E-06	Yes		0 No	No	
5	NH2	0	0,00E+00	Yes		0 No	No	
6	H	0	0	Yes		0 No	No	
7	H2	0	7,00E-07	Yes		0 No	No	
8	O	0	0	Yes		0 No	No	
9	OH	0	0,00E+00	Yes		0 No	No	
10	H2O	0	0	Yes		0 No	No	
11	HO2	0	0	Yes		0 No	No	
12	H2O2	0	0,00E+00	Yes		0 No	No	
13	NH	0	0	Yes		0 No	No	
14	HNO	0	0	Yes		0 No	No	
15	H2NO	0	0,00E+00	Yes		0 No	No	
16	O2	0	7,60E-06	Yes		0 No	No	
17	N2H2	0	0	Yes		0 No	No	
18	N2H4	0	0,00E+00	Yes		0 No	No	
19	N	0	0	Yes		0 No	No	
20	N2	0	7,60E-07	No		0 No	No	
21	NO	0	0	Yes		0 No	No	
22	NNH	0	0	Yes		0 No	No	
23	NO2	0	0	Yes		0 No	No	
24	N2O	0	0	Yes		0 No	No	
25	HONO	0	0	Yes		0 No	No	

Figura 9. Aba *Species* do software Kintecus.

Na planilha de descrição de parâmetros, denominada *Parameter Description SpreadSheet* (Figura 10), estão descritos os parâmetros que podem ser ajustados com a finalidade de otimizar a simulação, que vão desde as unidades de medidas até a precisão e os tempos de integração (inicial e máximo). Estes últimos são determinantes para a velocidade de integração do modelo e para os erros nas concentrações finais. Quanto menor o tempo máximo de integração, mais valores de concentração serão produzidos, fornecendo um gráfico melhor. O tempo de integração inicial é o tempo de início (em segundos) para integrar o modelo. Após a primeira integração, passará a ter relação direta com a precisão e indireta com a rigidez do modelo.

O número de casas decimais do valor da precisão determina a quantidade de dígitos da concentração integrada que serão computados com precisão. Quanto menor for o campo de precisão, mais lenta é a execução do modelo.

	A	B	C	D	E
1	#	Parameter Description SpreadSheet			
2	#	See .pdf file for an explanation of each field			
3	#				
4	# Starting Integration Time	Maximum Integration Time	En UNITS (Kcal, KJ, J, Cal)	Conc. Units(moles/L, moles/cc, molecules/cc)	X0
5	1.00E-07	1.00E+03	KJ	MOLES/CM ³	
6	#			External Heat Source/Sink # OR Profile (Filename)	
7	#Temperature (K) or File	Pressure (Constant ? (Yes/No))	Volume Profile (Filename)	OR Conductance: Extern. Temp OR Conductance	X0
8	600	NOPE	NO	No	
9	# Simulation Length:				
10	# DAYS	Hours	Minutes	Seconds	PicoSeconds
11	0	0	0	1.48E+05	0
12	#				
13	#hv(filename)	Sampling Interval (s)	Percent(%)	Accuracy	X0
14	None1	1	0	1.00E-10	
15	#	THESE FIELDS BELOW (X0) ARE CURRENTLY NOT USED, LEAVE THEM AT 0			
16	# CSTR/PFR inlet Flow Temperature	X0	X0	X0	X0
17	0				
18	#				
19	END				
20					
21					
22					
23					
24					
25					
26					
27					
28					
29					
30					
31					
32					
33					

Figura 10. Aba *Parm* do software Kintecus.

Para todas as simulações realizadas neste trabalho, os parâmetros foram fixados de acordo com a tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros utilizados para todas as simulações realizadas neste trabalho, aplicados no software Kintecus. Temperatura e Integrador foram variáveis.

Parâmetros	
Tempo de integração inicial	1.00E-15s
Tempo máximo de integração	1.00E-15s
Duração da simulação	1.00E-02s
Precisão	1.00E-15
Integrador	
Temperatura (K)	
Pressão (atm)	1
Pressão Constante?	Yes

É importante destacar que algumas das reações descritas nesse trabalho possuem diferentes coeficientes de velocidades para pressões diferentes (0,1; 1,0 e 10,0 atm). Dessa forma, faz-se necessário o uso do comando PLOG, que pela interpolação linear das duas pressões mais próximas, calcula o coeficiente de velocidade em uma dada pressão intermediária. Este comando é inserido juntamente com a reação relacionada na aba *Model*

Description SpreadSheet, de acordo com instruções do manual do Kintecus (IANNI, 2018).

3.2. Proposta de Mecanismo de Combustão da Hidrazina

O mecanismo de combustão da hidrazina vem sendo proposto através das reações de abstração de hidrogênio, como já foi demonstrado em capítulo anterior. Neste trabalho, optou-se por adotar, como ponto de partida, a pesquisa de Daimon e colaboradores, que descreve muito bem as principais reações, e os respectivos coeficientes de velocidades, envolvidas nesse mecanismo (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014). Dessa forma, tomando como base esse mecanismo disponível, foram feitos ajustes, inclusão/exclusão de reações de acordo com os estudos encontrados na literatura, a fim de atingir um dos objetivos deste trabalho, que é o de compilar as informações coletadas formando um mecanismo completo.

Dito isto, foram consideradas todas as reações possíveis que pudessem estar envolvidas no processo de combustão. Por exemplo, para cada novo produto formado, este era colocado como reagente e somado a outros componentes que também foram produzidos pelo meio (H, OH, O, NO, entre vários outros). Desta forma, novos produtos eram formados e iniciava-se novamente o processo. A partir daí, cada reação, e sua participação na combustão, foi analisada individualmente, como será apresentado posteriormente. Assim, foi feita uma intensa busca na literatura e em bancos de dados, para chegar finalmente às reações que contribuíam de fato com a otimização do processo de combustão. Nesta etapa, as reações anteriormente consideradas lentas por outros autores, por exemplo, foram descartadas.

Os parâmetros de Arrhenius e coeficientes de velocidade de todas as reações envolvidas no mecanismo foram coletados, inicialmente, em bancos de dados, usando critérios como maior intervalo de temperatura e trabalhos mais recentes, além do melhor acordo entre os autores, em casos de diferentes opções de constantes. A partir dessas referências, as constantes não fornecidas nos bancos de dados, foram encontradas em intensa busca bibliográfica. Quando os parâmetros cinéticos e termodinâmicos não foram encontrados, as estimativas foram realizadas através de cálculos mecânico-quânticos.

3.3. Cálculos de Parâmetros Cinéticos e Termodinâmicos

Parâmetros termodinâmicos para algumas espécies químicas foram calculados por métodos teóricos que envolvem: (1) cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ//M06-2x/aug-cc-pVTZ e (2) cálculos de funções de partição translacional, rotacional, vibracional e eletrônica e das propriedades termodinâmicas (energia interna, capacidade calorífica e entropia), na faixa de temperatura

de 300 – 5000 K, segundo as expressões da Termodinâmica Estatística, adotando os modelos do rotor rígido e oscilador harmônico para o tratamento de rotações e vibrações. É importante destacar que os cálculos para a espécie N_2O_4 foram feitos apenas para comparar os resultados com os disponíveis nos bancos de dados termodinâmicos da NASA, que são utilizados neste trabalho, tratando-se de uma validação do programa e do método adotados.

As entalpias padrão de formação das espécies químicas foram calculadas usando a equação de combustão como base:



adotando-se ainda os valores de entalpia padrão de formação dos produtos (H_2O , CO_2 , NO_2). Nesta equação química, o valor do coeficiente estequiométrico a é calculado com base na estequiometria da fórmula química $C_xH_yN_zO_w$, que representa a espécie química de interesse.

Cálculos teóricos também foram realizados para as espécies: $O_2(^3\Sigma_g^-)$, $H_2O(^1A_1)$, $CO_2(^1\Sigma_g^+)$ e $NO_2(^2A_1)$. Desta forma, a diferença de entalpia teórica, a 298 K ($\Delta H_{teorica}^{298K}$), foi determinada para cada reação de combustão das diferentes espécies:

$$\Delta H_{teorica}^{298K} = xH_{CO_2}^{298K} + (y/2)H_{H_2O}^{298K} + zH_{NO_2}^{298K} - H_{C_xH_yN_zO_w}^{298K} - aH_{O_2}^{298K} \quad \text{Eq. 18}$$

Além disso, a diferença de entalpia padrão da reação (ΔH^0) é dada pela diferença entre as entalpias padrão de formação de produtos e reagentes:

$$\Delta H^0 = xH_{f,CO_2}^0 + (y/2)H_{f,H_2O}^0 + zH_{f,NO_2}^0 - H_{f,C_xH_yN_zO_w}^0 \quad \text{Eq. 19}$$

Assumindo $\Delta H_{teorica}^{298K} = \Delta H^0$ e conhecidas as entalpias padrão de formação H_{f,CO_2}^0 , H_{f,H_2O}^0 e H_{f,NO_2}^0 , a quantidade $H_{f,C_xH_yN_zO_w}^0$ é determinada imediatamente. A partir do valor de $H_{f,C_xH_yN_zO_w}^0$, valores absolutos de entalpia em outras temperaturas são determinados por:

$$H_{C_xH_yN_zO_w}(T) = H_{f,C_xH_yN_zO_w}^0 + \int_{298}^T Cp(T)dT \quad \text{Eq. 20}$$

Todos os cálculos foram implementados no programa *thermmech*, desenvolvido no Laboratório de Cinética Química/UFRRJ. O programa usa as propriedades moleculares

como input e calcula os valores de $H(T) - H(0)$, $C_p(T)$ e $S(T)$, na faixa de temperatura escolhida. Além disso, o programa promove o ajuste dos valores de C_p a polinômios de 4º grau, um para cada faixa de temperatura (*low range*; *high range*), fornecendo na saída os parâmetros termodinâmicos no formato usual, lido pelos pacotes de simulação numérica de modelos cinéticos (Figura 11).

```

H2NN                               300.00 5000.00 1000.00      1
0.28158116E+01 0.65892665E-02-0.25192501E-05 0.44377907E-09-0.29520322E-13 2
0.32592856E+05 0.87291046E+01 0.38622058E+01-0.26322064E-02 0.18444452E-04 3
-0.18424385E-07 0.60407432E-11 0.32672286E+05 0.50135181E+01      4

```

Figura 11. Saída do Programa *thermmech*.

Na Figura 11, os valores que aparecem na linha 1 são: temperatura mínima, temperatura máxima e temperatura intermediária (que define a mudança da faixa de temperatura baixa para a alta). Nas linhas 2 – 4, os valores são (em sequência): coeficientes $h_1 - h_5$ da expressão de C_p na faixa alta de temperatura, valor da entalpia na temperatura intermediária, valor de entropia na temperatura intermediária, coeficientes $l_1 - l_5$ da expressão de C_p na faixa baixa de temperatura, valor da entalpia na temperatura mínima, valor de entropia na temperatura mínima.

Para a estimativa dos parâmetros cinéticos ausentes na literatura, utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade para a otimização da geometria e para os cálculos da frequência vibracional de reagentes e produtos. O M06-2X funcional foi adotado com a base Dunning aug-cc-pVDZ. Cálculos *single point* nos níveis MP2/aug-cc-pVDZ, MP2/aug-cc-pVTZ, MP2/aug-cc-pVQZ e CCSD(T)/aug-cc-pVDZ foram realizados sobre as estruturas otimizadas com o objetivo de extrapolar a energia eletrônica para completar o conjunto de base, CCSD(T)/CBS, de acordo com as seguintes equações:

$$E(n) = E^\infty + C_1 e^{-C_2 n} \quad \text{Eq. 21}$$

$$E_{CCSD(T)/CBS} = E_{CCSD(T)/aug-cc-pVDZ} + (E^\infty - E_{MP2/aug-cc-pVDZ}) \quad \text{Eq. 22}$$

onde $E(n)$ é a energia eletrônica no nível MP2/aug-cc-pVⁿZ, sendo “n” um valor numérico associado ao conjunto base (n: aug-cc-Pvdz=2, aug-cc-pVTZ=3, aug-cc-pVQZ=4). E^∞ , C_1 e C_2 são parâmetros a serem estimados para cada espécie. Este procedimento de extrapolação foi utilizado com sucesso em trabalhos anteriores (MACHADO et al., 2020). Os cálculos foram realizados com o pacote G09. (FRISCH, 2016)

Uma vez que as reações de interesse deste trabalho para prever coeficientes de velocidade não têm barreiras, foi usado o potencial de Morse para descrever a coordenada da reação. Equações padrão da termodinâmica estatística, adotando modelos de gás ideal, rotor rígido e oscilador harmônico, foram adotadas para calcular funções de partição e propriedades termodinâmicas. Finalmente, os coeficientes de velocidade foram previstos pela Teoria do Estado de Transição Variacional Canônica, usando o programa kevt (OLIVEIRA; BAUERFELDT, 2012).

3.4. Integração do Mecanismo

A variação da concentração das espécies é dada pela Equação Diferencial Ordinária (EDO) (IANNI, 2018):

$$\left(\frac{dc}{dt}\right) = \sum_j^{\text{produtos}} k_j(T,P)n_{i,j} \prod_k^{\text{reagentes}} A_k^{n_k} - \sum_j^{\text{reagentes}} k_j(T,P)n_{i,j} \prod_k^{\text{reagentes}} A_k^{n_k} \quad \text{Eq. 23}$$

onde i representa cada espécie presente no Sistema com as reações j , A_k é a concentração das espécies presentes na reação j elevada ao seu coeficiente estequiométrico n_k . $k_j(T,P)$ representa a constante de taxa direta avaliada usando a equação de Arrhenius expandida na temperatura e pressão atuais.

A evolução da temperatura do sistema é descrita através de uma EDO (IANNI, 2018):

$$\frac{dT}{dt} = -\left(\frac{1}{C_p(T)}\right) \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{dc}{dt}\right)_i H_i(T) \quad \text{Eq. 24}$$

onde T é a temperatura, N_e é o número total de espécies no sistema, H_i é a entalpia das espécies, $\frac{dc}{dt}$ é a variação da concentração de uma espécie e $C_p(T)$ é a capacidade calorífica. Sendo que C_p e H_i são obtidos termodinamicamente por polinômios (IANNI, 2018):

$$C_p(T) = \sum_{i=1}^{N_e} c_i C_{p,i} \quad \text{Eq. 25}$$

Sendo $C_{p,i}$ uma função (IANNI, 2018):

$$C_{p,i} = R(la_{1,i} + la_{2,i}T + la_{3,i}T^2 + la_{4,i}T^3 + la_{5,i}T^4) \quad \text{Eq. 26}$$

$$C_{p,i} = R(ha_{1,i} + ha_{2,i}T + ha_{3,i}T^2 + ha_{4,i}T^3 + ha_{5,i}T^4) \quad \text{Eq. 27}$$

E $H_i(T)$ uma função (IANNI, 2018):

$$H_i(T) = RT \left(la_{1,i} + \frac{la_{2,i}}{2}T + \frac{la_{3,i}}{3}T^2 + \frac{la_{4,i}}{4}T^3 + \frac{la_{5,i}}{5}T^4 + \frac{la_{6,i}}{T} \right) \quad \text{Eq. 28}$$

$$H_i(T) = RT \left(ha_{1,i} + \frac{ha_{2,i}}{2}T + \frac{ha_{3,i}}{3}T^2 + \frac{ha_{4,i}}{4}T^3 + \frac{ha_{5,i}}{5}T^4 + \frac{ha_{6,i}}{T} \right) \quad \text{Eq. 29}$$

Os coeficientes $la_{1,j}$ são usados para a faixa de baixa temperatura e os coeficientes $ha_{1,j}$ são usados para a faixa de temperatura mais alta e são obtidos dos bancos de dados termodinâmicos.

A função dependente da temperatura foi ajustada por uma função k , no formato da equação de Arrhenius modificada (IANNI, 2018):

$$k = k_0 T^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 30}$$

onde k é o coeficiente de velocidade da reação, k_0 é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação da reação, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta em Kelvin e n é o expoente da temperatura. As unidades adotadas para os parâmetros foram mol/cm^3 , s e cal/mol .

3.5. Análise de velocidades das reações

Ao analisar as velocidades de reações é possível identificar as etapas de maior e menor contribuição para a cinética de um mecanismo. Isto permite a identificação das etapas mais importantes, bem como a exclusão de alguma quando houver necessidade de redução do mecanismo (MACHADO, 2015).

A velocidade de uma etapa pode ser obtida através do produto do coeficiente de velocidade e das concentrações das espécies envolvidas. Em um dado instante de tempo, a soma das velocidades de cada etapa fornece a velocidade total do modelo (MACHADO, 2015).

Os coeficientes de velocidade, expressos através da equação de Arrhenius, são dependentes da temperatura. Esta, assim como as concentrações de cada espécie, é obtida através da integração do mecanismo em função do tempo (MACHADO, 2015)

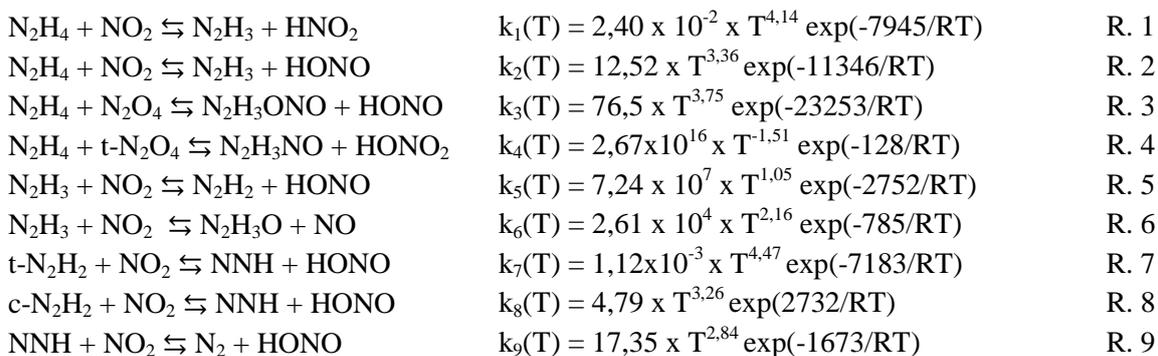
4. MECANISMO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA E OXIDAÇÃO DE HIDRAZINA

4.1. Construção do mecanismo de combustão da hidrazina

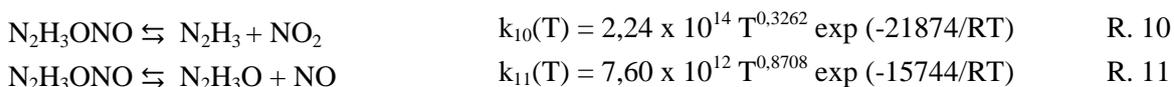
Sawyer e Glassman mostraram que a oxidação da hidrazina pode ocorrer com e sem sua decomposição prévia e é dependente do oxidante (SAWYER; GLASSMAN, 1967). A reação de N_2H_4 com NO_2 ocorre em duas etapas distintas: a redução do NO_2 em NO seguida pela redução do NO . A primeira etapa ocorre sem dependência da decomposição ou quebra da ligação N-N da hidrazina. Porém, a fissão da ligação N-N na molécula N_2H_4 torna-se um pré-requisito para sua reação com NO , que possui alta reatividade com os radicais NH_2 e NH . Nesse sentido, a decomposição da hidrazina precede sua oxidação pelo NO . A reação N_2H_4/O_2 é muito mais lenta que a primeira etapa devido à taxa de abstração de H do NO_2 ser maior que a do oxigênio molecular. A dissociação e a oxidação da hidrazina ocorrem simultaneamente.

Todos os coeficientes de velocidade descritos a partir daqui estão em unidades s^{-1} (reações de primeira ordem), $cm^3 mol^{-1} s^{-1}$ (reações de segunda ordem) ou $cm^6 mol^{-2} s^{-1}$ (reações de terceira ordem). As energias de ativação estão em cal/mol.

As reações N_2H_x abaixo (Referências: R.1 (RAGHUNATH; LIN; LIN, 2014); R.2-5 e R.7-9 (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014); R.6 (Este trabalho) descrevem as abstrações de hidrogênio que ocorrem sequencialmente a partir da hidrazina.



A reação 3 produz N_2H_3ONO , portanto, suas reações de dissociação foram calculadas e incluídas no mecanismo:



Sendo que esta última não possui barreira de ativação, como pode ser visto na figura 12.

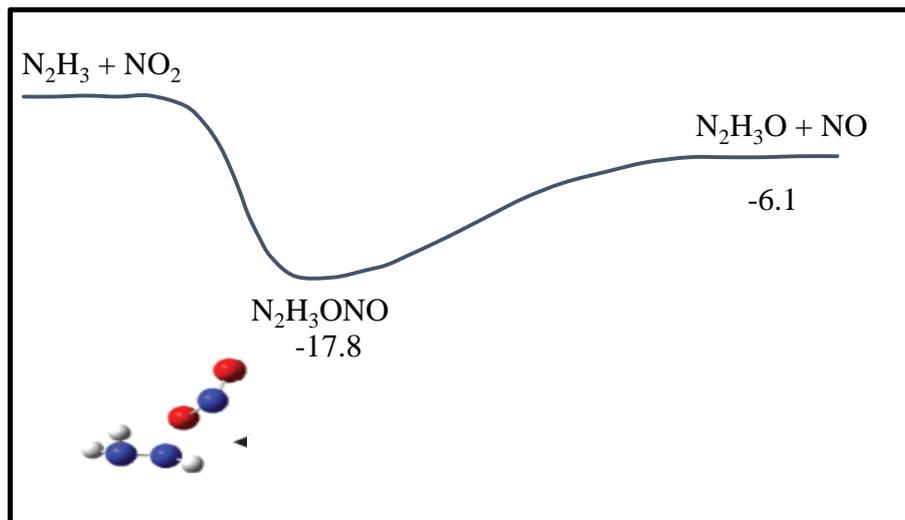
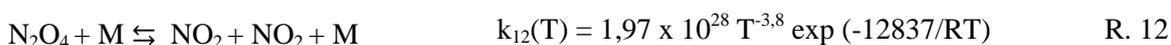


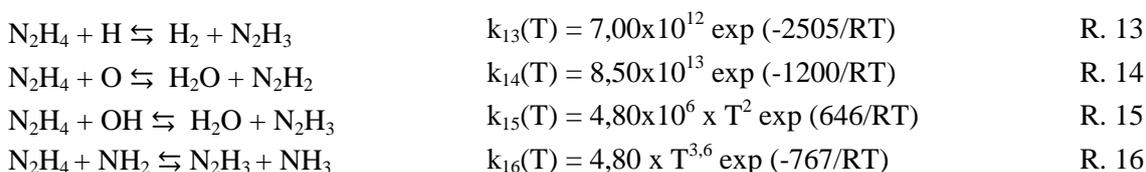
Figura 12. Perfil de energia potencial para a reação $\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NO}_2$. Adaptado de (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014).

A ligação N-N no N_2O_4 é relativamente fraca, 57 kJ mol^{-1} , e por isso esta molécula é instável à temperatura ambiente, portanto sua reação unimolecular é significativa (TAVARES; 2002). Os coeficientes de velocidade foram extraídos da literatura (ATKINSON et al., 1997):



4.1.1. Reações N_2H_4 / N_2H_3 / N_2H_2 / NNH

A hidrazina foi o ponto de partida, pois ela inicia uma sequência de reações de abstração de hidrogênio. Como dito anteriormente, as reações unimoleculares da hidrazina originam majoritariamente amônia, nitrogênio e hidrogênio. E sua combinação com amônia e oxigênio molecular geram mais nitrogênio e hidrogênio (OLIVEIRA; 2015). Então além das reações propostas por Daimon e colaboradores (2014), consideraram-se as reações com estes componentes formados em sua decomposição térmica, retiradas das seguintes referências: R.13; (VAGHJANI, 1996); R.14 (ZABETTA et al., 2000); R15 (DEAN; BOZZELLI, 2000) e R.16 (LI; ZHANG, 2006):

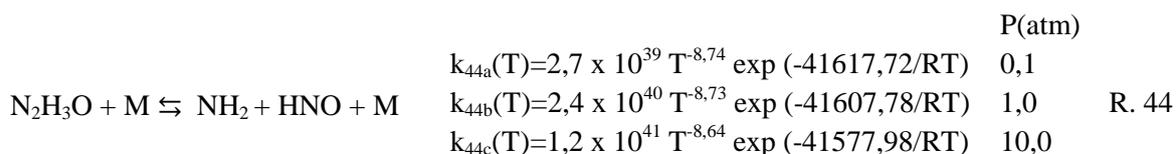


Da mesma forma, foram colecionadas as reações das outras espécies provenientes da abstração de hidrogênio primária. R.17 e 29 (KONNOV; DE RUYCK, 2001); R.18 (GEHRING et al., 1971); R.19, 20, 24, 26, 27, 31, 33, 39 e 42 (DEAN; BOZZELLI, 2000); R. 21, 22, 32, 34, 37, 38 e 41 (ZABETTA et al., 2000); R.23 (MILLER et al., 1983); R.25 (GLARBORG; MILLER; KEE, 1986); R.28 e 30 (LINDER; DUAN; PAGE, 1996); KINTECUS); R.35 e 36 (HAWORTH; MACKIE; BACSKAY, 2003), R.40 (HANSON; SALIMIAN, 1984), R.43 (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014):

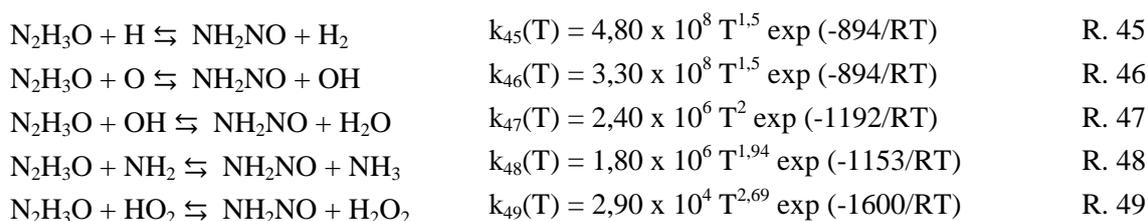
$N_2H_3 + M \rightleftharpoons N_2H_2 + H + M$	$k_{17}(T) = 1,00 \times 10^{17} \exp(-33021/RT)$	R. 17
$N_2H_3 + H \rightleftharpoons NH_2 + NH_2$	$k_{18}(T) = 1,60 \times 10^{12}$	R. 18
$N_2H_3 + O \rightleftharpoons N_2H_2 + OH$	$k_{19}(T) = 1,70 \times 10^8 \times T^{1.5} \exp(-646/RT)$	R. 19
$N_2H_3 + O \rightleftharpoons NH_2 + HNO$	$k_{20}(T) = 3,00 \times 10^{13}$	R. 20
$N_2H_3 + OH \rightleftharpoons N_2H_2 + H_2O$	$k_{21}(T) = 1,00 \times 10^{13} \exp(-1000/RT)$	R. 21
$N_2H_3 + OH \rightleftharpoons NH_3 + HNO$	$k_{22}(T) = 1,00 \times 10^{12} \exp(-15000/RT)$	R. 22
$N_2H_3 + NH \rightleftharpoons N_2H_2 + NH_2$	$k_{23}(T) = 2,00 \times 10^{13}$	R. 23
$N_2H_3 + HO_2 \rightleftharpoons N_2H_3O + OH$	$k_{24}(T) = 3,00 \times 10^{13}$	R. 24
$N_2H_2 + M \rightleftharpoons NNH + H + M$	$k_{25}(T) = 5,00 \times 10^{16} \exp(-50000/RT)$	R. 25
$N_2H_2 + O \rightleftharpoons NNH + OH$	$k_{26}(T) = 3,30 \times 10^8 T^{1.5} \exp(497/RT)$	R. 26
$N_2H_2 + O \rightleftharpoons NH_2 + NO$	$k_{27}(T) = 3,20 \times 10^9 T^{1.03} \exp(2702/RT)$	R. 27
$N_2H_2 + OH \rightleftharpoons NNH + H_2O$	$k_{28}(T) = 5,90 \times 10^1 T^{3.4} \exp(1363/RT)$	R. 28
$N_2H_2 + NH \rightleftharpoons NNH + NH_2$	$k_{29}(T) = 1,00 \times 10^{13} \exp(-6004/RT)$	R. 29
$N_2H_2 + NH_2 \rightleftharpoons NNH + NH_3$	$k_{30}(T) = 8,70 \times 10^{-2} T^{4.05} \exp(1610/RT)$	R. 30
$N_2H_2 + NO \rightleftharpoons N_2O + NH_2$	$k_{31}(T) = 4,00 \times 10^{12} \exp(-11923/RT)$	R. 31
$N_2H_2 + H \rightleftharpoons NNH + H_2$	$k_{32}(T) = 5,00 \times 10^{13} \exp(-1000/RT)$	R. 32
$NNH \rightleftharpoons N_2 + H$	$k_{33}(T) = 3,00 \times 10^8$	R. 33
$NNH + H \rightleftharpoons N_2 + H_2$	$k_{34}(T) = 1,00 \times 10^{14}$	R. 34
$NNH + O \rightleftharpoons N_2O + H$	$k_{35}(T) = 3,07 \times 10^{14} T^{-0.76} \exp(-1540/RT)$	R. 35
$NNH + O \rightleftharpoons NH + NO$	$k_{36}(T) = 3,02 \times 10^{12} T^{0.64} \exp(1830/RT)$	R. 36
$NNH + OH \rightleftharpoons N_2 + H_2O$	$k_{37}(T) = 5,00 \times 10^{13}$	R. 37
$NNH + O_2 \rightleftharpoons N_2 + HO_2$	$k_{38}(T) = 2,00 \times 10^{14}$	R. 38
$NNH + O_2 \rightleftharpoons N_2O + OH$	$k_{39}(T) = 2,90 \times 10^{11} T^{-0.34} \exp(-149/RT)$	R. 39
$NNH + NH \rightleftharpoons N_2 + NH_2$	$k_{40}(T) = 2,00 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-2000/RT)$	R. 40
$NNH + NH_2 \rightleftharpoons N_2 + NH_3$	$k_{41}(T) = 5,00 \times 10^{13}$	R. 41
$NNH + NO \rightleftharpoons N_2 + HNO$	$k_{42}(T) = 1,20 \times 10^6 T^2 \exp(1192/RT)$	R. 42
$NNH + NO_2 \rightleftharpoons N_2 + HONO$	$k_{43}(T) = 17,35 T^{2.84} \exp(-1673/RT)$	R. 43

4.1.2. Reações de N_2H_3O

N_2H_3O é produto da dissociação de N_2H_3ONO e é também formado nas reações de N_2H_3 com NO_2 e HO_2 , com caminho de dissociação mais provável para NH_2 e HNO (DEAN; BOZZELLI, 2000):

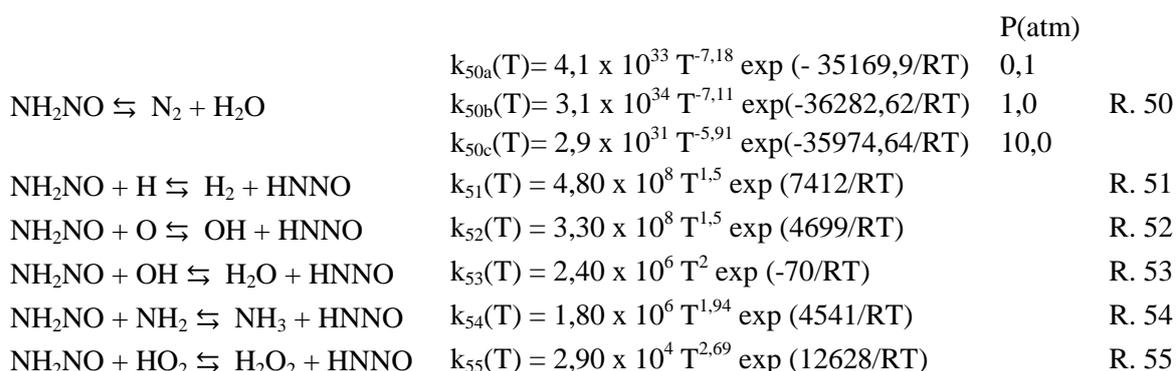


Todas as reações N_2H_3O abaixo e coeficientes de velocidade foram retiradas do trabalho de Dean e Bozzelli (DEAN; BOZZELLI, 2000):



4.1.3. Reações de NH_2NO

Produto das reações de N_2H_3O , o NH_2NO se dissocia majoritariamente em N_2 e H_2O (DEAN; BOZZELLI, 2000). A maioria das reações ocorre via isomerização para $HNNOH$, as outras acontecem diretamente. Para condições de combustão, a reação está no regime de *falloff*. Todas as reações NH_2NO abaixo e coeficientes de velocidade foram retiradas do trabalho de Dean e Bozzelli (DEAN; BOZZELLI, 2000):



4.1.4. Reações de $HNNO$

Produto formado nas reações de NH_2NO , que também tem participação na otimização da combustão, através das reações. Referências: R.56, 58, 59 e 63 (LIN; HE; MELIUS,

1992); R.57 e 60 (HE et al., 1993); R. 61, 62, 64-69 (GLARBORG; JOHNSON; DAM-JOHANSEN, 1994):

$\text{HNNO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{N}_2\text{O}$	$k_{56}(\text{T}) = 2,20 \times 10^{15} \exp(21461/\text{RT})$	R. 56
$\text{HNNO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{OH}$	$k_{57}(\text{T}) = 1,00 \times 10^{15} \exp(-6118547/\text{RT})$	R. 57
$\text{HNNO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{NO}_2$	$k_{58}(\text{T}) = 3,20 \times 10^{12} \exp(537/\text{RT})$	R. 58
$\text{HNNO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{HNO}_2$	$k_{59}(\text{T}) = 2,60 \times 10^{11} \exp(2086/\text{RT})$	R. 59
$\text{HNNO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{NO}_3$	$k_{60}(\text{T}) = 1,00 \times 10^{13}$	R. 60
$\text{HNNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}$	$k_{61}(\text{T}) = 2,00 \times 10^{13}$	R. 61
$\text{HNNO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{N}_2\text{O}$	$k_{62}(\text{T}) = 2,00 \times 10^{13}$	R. 62
$\text{HNNO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO} + \text{NO}$	$k_{63}(\text{T}) = 1,00 \times 10^{12}$	R. 63
$\text{HNNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{OH}$	$k_{64}(\text{T}) = 1,00 \times 10^{13}$	R. 64
$\text{HNNO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{O}_2$	$k_{65}(\text{T}) = 1,00 \times 10^{13}$	R. 65
$\text{HNNO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{66}(\text{T}) = 2,00 \times 10^{13}$	R. 66
$\text{HNNO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{HO}_2$	$k_{67}(\text{T}) = 1,00 \times 10^{13}$	R. 67
$\text{HNNO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}$	$k_{68}(\text{T}) = 1,00 \times 10^{12}$	R. 68
$\text{HNNO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{HONO}$	$k_{69}(\text{T}) = 1,00 \times 10^{12}$	R. 69

4.1.5. Reações de H_2NO

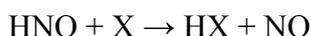
As reações de NH_2 com O_2 ou HO_2 possuem um intermediário que pode ser muito importante, o H_2NO . A força de ligação N-H na molécula H_2NO é de aproximadamente 255 kJ/mol, sendo assim, incomumente estável à dissociação térmica do átomo de hidrogênio, para um radical. Devido a isto, a isomerização para um isômero mais estável, o HNOH , é mais provável que a dissociação (DEAN; BOZZELLI, 2000). Todas as reações de H_2NO adotadas neste mecanismo foram retiradas de (ZABETTA et al., 2000):

$\text{H}_2\text{NO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H} + \text{M}$	$k_{70}(\text{T}) = 2,50 \times 10^{16} \exp(-50000/\text{RT})$	R. 70
$\text{H}_2\text{NO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}_2$	$k_{71}(\text{T}) = 3,00 \times 10^7 \text{T}^2 \exp(-2000/\text{RT})$	R. 71
$\text{H}_2\text{NO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{OH}$	$k_{72}(\text{T}) = 5,00 \times 10^{13}$	R. 72
$\text{H}_2\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{OH}$	$k_{73}(\text{T}) = 3,00 \times 10^7 \text{T}^2 \exp(-2000/\text{RT})$	R. 73
$\text{H}_2\text{NO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{74}(\text{T}) = 2,00 \times 10^7 \text{T}^2 \exp(-1000/\text{RT})$	R. 74
$\text{H}_2\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{HNO}$	$k_{75}(\text{T}) = 2,00 \times 10^7 \text{T}^2 \exp(-13000/\text{RT})$	R. 75
$\text{H}_2\text{NO} + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{NH}_3$	$k_{76}(\text{T}) = 3,00 \times 10^{12} \exp(-1000/\text{RT})$	R. 76
$\text{H}_2\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{HONO} + \text{HNO}$	$k_{77}(\text{T}) = 6,00 \times 10^{11} \exp(-2000/\text{RT})$	R. 77

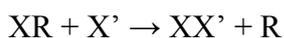
4.1.6. Reações HNO

O HNO é uma molécula relativamente estável com um átomo de hidrogênio facilmente abstraível e possui uma taxa de dissociação próxima ao limite de baixa pressão

em toda a faixa de temperatura da combustão e a dissociação unimolecular do HNO é suficientemente lenta para que suas reações bimoleculares possam ser importantes, principalmente em temperaturas superiores a 1500 K. A força de ligação H-NO na molécula HNO é de apenas 200 kJ/mol, sendo intermediária entre as energias de dissociação de baixa ligação associadas a radicais instáveis às forças de ligação covalente normal. Por serem, em geral, exotérmicas, as abstrações de hidrogênio são especialmente importantes. Um caminho também possível é a adição de radical através da ligação dupla (DEAN; BOZZELLI, 2000). De acordo com Dean e Bozzelli, o HNO oferece a seguinte sequência de terminação da cadeia catalítica, onde X e X' são átomos ou radicais (H, O, OH, O₂, NH₂, NO₂) (DEAN; BOZZELLI, 2000):



Outras espécies podem funcionar de maneira similar, como por exemplo, HONO ou HNO₂. Se chamarmos essas espécies de XR, então o mecanismo catalítico é:



No geral: $\text{X}' + \text{X} \rightarrow \text{X}'\text{X}$.

As reações de HNO incluídas no mecanismo foram retiradas das referências: R.78 e 81 (DEAN; BOZZELLI, 2000); R.79 (KONNOV; DE RUYCK, 2001); R.80, 85 e 88 (TSANG, 1991), R.82, 83, 84, 86 (ZABETTA et al., 2000); R.87 (DIAU et al., 1995):

$\text{HNO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H} + \text{M}$	$k_{78}(\text{T}) = 2,60 \times 10^{16} \exp(-48684/\text{RT})$	R. 78
$\text{HNO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}$	$k_{79}(\text{T}) = 5,00 \times 10^{10} \exp(-2000/\text{RT})$	R. 79
$\text{HNO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$	$k_{80}(\text{T}) = 3,61 \times 10^{13}$	R. 80
$\text{HNO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{NO}$	$k_{81}(\text{T}) = 2,00 \times 10^{13} \exp(-15897/\text{RT})$	R. 81
$\text{HNO} + \text{HNO} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$k_{82}(\text{T}) = 4,00 \times 10^{12} \exp(-5000/\text{RT})$	R. 82
$\text{HNO} + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NH}_3$	$k_{83}(\text{T}) = 2,00 \times 10^{13} \exp(-1000/\text{RT})$	R. 83
$\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2$	$k_{84}(\text{T}) = 4,40 \times 10^{11} \text{T}^{0,72} \exp(-6500/\text{RT})$	R. 84
$\text{HNO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{NO}$	$k_{85}(\text{T}) = 6,02 \times 10^{11} \exp(-1987/\text{RT})$	R. 85
$\text{HNO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{HONO} + \text{NO}$	$k_{86}(\text{T}) = 6,00 \times 10^{11} \exp(-478011/\text{RT})$	R. 86
$\text{HNO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{N}_2\text{O}$	$k_{87}(\text{T}) = 8,50 \times 10^{12} \exp(-29637/\text{RT})$	R. 87
$\text{HNO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$k_{88}(\text{T}) = 4,82 \times 10^{13} \exp(-994/\text{RT})$	R. 88

4.1.7. Reações HNO₂ / HONO

Reações de ácido nitroso ocorrem de forma similar às reações HNO. R.89, 91, 93, 95-101 (DEAN; BOZZELLI, 2000); R.90, 92, 94 (ZABETTA et al., 2000):

		P(atm)	
HONO \rightleftharpoons HO + NO	$k_{89}(T) = 2,00 \times 10^{31} T^{-4,56} \exp(-51178/RT)$		R. 89
HONO + H \rightleftharpoons H ₂ + NO ₂	$k_{90}(T) = 1,20 \times 10^{13} \exp(-7350/RT)$		R. 90
HONO + H \rightleftharpoons H ₂ O + NO	$k_{91}(T) = 8,10 \times 10^6 T^{1,89} \exp(3845/RT)$		R. 91
HONO + O \rightleftharpoons OH + NO ₂	$k_{92}(T) = 1,20 \times 10^{13} \exp(-6000/RT)$		R. 92
HONO + OH \rightleftharpoons H ₂ O + NO ₂	$k_{93}(T) = 1,20 \times 10^6 T^2 \exp(-596/RT)$		R. 93
HONO + NH \rightleftharpoons NH ₂ + NO ₂	$k_{94}(T) = 1,00 \times 10^{13}$		R. 94
HONO + NH ₂ \rightleftharpoons NH ₃ + NO ₂	$k_{95}(T) = 5,00 \times 10^{12}$		R. 95
HONO + HONO \rightleftharpoons NO + H ₂ O + NO ₂	$k_{96}(T) = 2,30 \times 10^{12} \exp(-8400/RT)$		R. 96
	$k_{97a}(T) = 7,1 \times 10^{27} T^{-5,40} \exp(-52536/RT)$	0,1	
HNO ₂ + M \rightleftharpoons HONO	$k_{97b}(T) = 1,3 \times 10^{29} T^{-5,47} \exp(-52814/RT)$	1,0	R. 97
	$k_{97c}(T) = 2,0 \times 10^{30} T^{-5,50} \exp(-53689/RT)$	10,0	
HNO ₂ + H \rightleftharpoons H ₂ + NO ₂	$k_{98}(T) = 2,40 \times 10^8 T^{1,5} \exp(4163/RT)$		R. 98
HNO ₂ + O \rightleftharpoons OH + NO ₂	$k_{99}(T) = 1,70 \times 10^8 T^{1,5} \exp(2365/RT)$		R. 99
HNO ₂ + OH \rightleftharpoons H ₂ O + NO ₂	$k_{100}(T) = 1,20 \times 10^6 T^2 \exp(-795/RT)$		R. 100
HNO ₂ + NH ₂ \rightleftharpoons NH ₃ + NO ₂	$k_{101}(T) = 9,20 \times 10^5 T^{1,94} \exp(874/RT)$		R. 101

4.1.8. Reações NO e N₂O

Dois possíveis caminhos para formação de NO são através de uma sequência em cadeia ou através da formação de um intermediário. A primeira opção inclui reações de átomos de oxigênio com nitrogênio molecular, onde uma pequena quantidade de oxigênio atômico pode produzir NO em larga escala (DEAN; BOZZELLI, 2000).



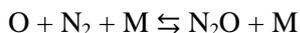
A primeira etapa é a limitante de velocidade devido à sua alta energia de ativação de aproximadamente 320 kJ/mol (DEAN; BOZZELLI, 2000).

A segunda opção citada para produção de NO ocorre através da formação do intermediário N₂O a partir de uma reação de recombinação:



onde M representa coletivamente todas as moléculas.

A partir disso, o N₂O formado pode produzir NO reagindo com oxigênio:



R. 104

De acordo com Shrestha e colaboradores, os principais produtos formados a partir de N₂O são N₂ e NO, de acordo com o fluxograma abaixo (Figura 13) (SHRESTHA et al., 2018):

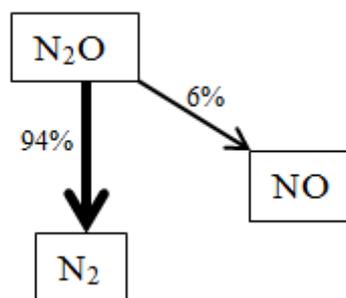
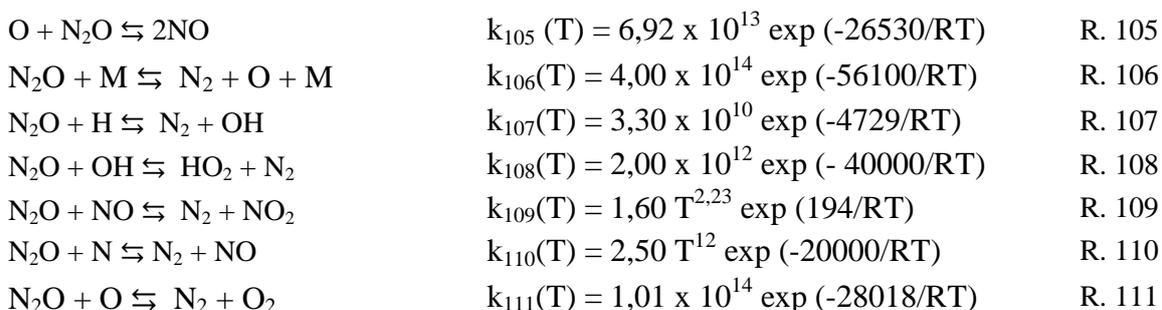


Figura 13. Análise de fluxo do consumo de N₂O. Adaptado de (SHRESTHA et al., 2018).

Sua decomposição, sendo M (N₂, O₂, H₂O), e outras reações estão descritas abaixo. Suas referências são: R. 105 (HANSON; SALIMIAN, 1984); R. 106, 107, 108 (ZABETTA et al., 2000); R. 109 (MEBEL et al., 1996); R. 110 (GOSWAMI et al., 2008) e R. 111 (TSANG, 1991):



4.1.9. Reações NH₃/NH₂/NH/N

NH₃, N₂ e H₂ são as espécies majoritárias na frente de chama da decomposição da hidrazina. O mecanismo de combustão da hidrazina possui um conjunto completo de reações N/H (KONNOV; DE RUYCK, 2001). Apesar do grande número de mecanismos propostos para a combustão da amônia (GLARBORG et al., 2018; KONNOV, 2009; LINDSTEDT; LOCKWOOD; SELIM, 1994; MATHIEU; PETERSEN, 2015; MILLER et al., 1983; OKAFOR et al., 2018; SHRESTHA et al., 2018; TIAN et al., 2009), não há uma compreensão completa do seu funcionamento, pois há muitas divergências entre os

autores, além da escassez de dados experimentais. Dessa forma, este subgrupo em particular foi pesquisado mais cuidadosamente, visto que é de suma importância na discussão do mecanismo de combustão da hidrazina.

A amônia reage com um conjunto de radicais e é convertida em NH_2 , que será convertido em NH , que formará N , sequencialmente. O aumento da temperatura aumenta a competitividade dessas reações. Os radicais NH_x podem reagir ainda com NO ou O , OH e O_2 formando N_2 e NO (GLARBORG et al., 2018).

O mecanismo de combustão da amônia, segundo Shrestha's, inclui os submecanismos: NO_2 , N_2O , NO_3 , HNO_3 , NH_3 , NH_2 , NH , NNH , N_2H_x , NH_2OH , HNO , HON , H_2NO , HNOH , HONO/HNO_2 e HONO_2 . A dopagem de uma mistura amônia-hidrogênio com NH_2 pode acelerar a autoignição de H_2 por meio da reação de NO_2 com HO_2 , que produz HONO e O_2 , seguida da decomposição térmica de HONO . Essa dopagem também pode desacelerar a oxidação de H_2 através da reação $\text{NO}_2 + \text{OH}$, formando $\text{NO} + \text{HO}_2$. Sendo assim, a concentração de HO_2 vai decidir a via de reação ativa. Quase todo NH_3 reage com radicais H , OH e O para formar NH_2 . Dentre estes radicais, a principal reação de formação de NH_2 é a com o hidrogênio, já a reação com o oxigênio é a de menor contribuição. A formação de NH a partir de NH_2 é de aproximadamente 67%, enquanto quase 27% de NH_2 é consumido pelo oxigênio para a formação de HNO e H , como é possível observar no fluxograma abaixo (Figura 14) (SHRESTHA et al., 2018).

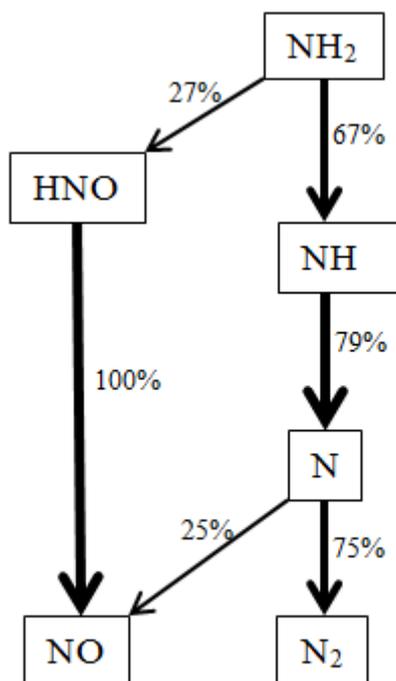


Figura 14. Análise de fluxo das reações NH_x . Adaptado de (SHRESTHA et al., 2018).

De acordo com Miller, a amônia é primariamente consumida pela reação com a hidroxila, formando $\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$, porém a reação com H pode ser competitiva em condições de abundância. A reação direta entre NH_2 e O produz NO através do intermediário HNO , que gera exclusivamente NO , tanto por sua decomposição quanto pela

abstração de hidrogênio. O óxido nítrico em chama pobre produz N_2 . Com um enriquecimento da chama de amônia, há um aumento na probabilidade de abstração de H do NH_2 e NH (MILLER et al., 1983).

Os canais de formação de NO dependem das condições da chama. Em todas as chamas, a reação de NH_2 com o radical O é considerada significativa. A reação do radical NH com OH, quando inflamada em amônia pura, torna-se importante (LINDSTEDT; LOCKWOOD; SELIM, 1994).

A Figura 15 apresenta o fluxograma que ilustra a proposta de modelo, adotado neste trabalho, para o sub-mecanismo NH_3 .

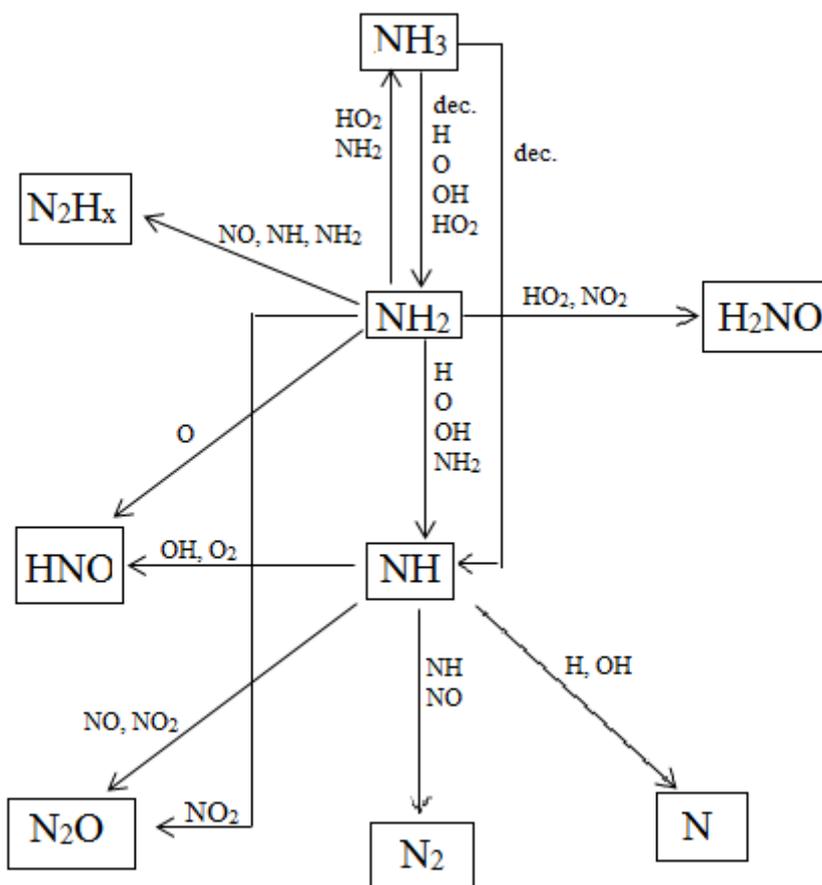
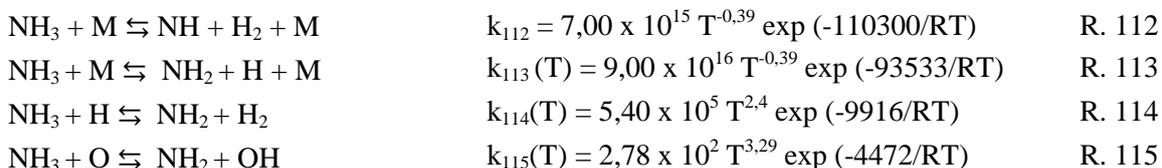


Figura 15. Mecanismo de combustão do subgrupo NH_3 .

Todas as reações contidas no modelo serão descritas abaixo:



$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_{116}(\text{T}) = 2,04 \times 10^6 \text{T}^{2,04} \exp(-566/\text{RT})$	R. 116
$\text{NH}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_{117}(\text{T}) = 3,00 \times 10^{11} \exp(-22001/\text{RT})$	R. 117
$\text{NH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$	$k_{118}(\text{T}) = 4,50 \times 10^{13} \exp(-3650/\text{RT})$	R. 118
$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{OH}$	$k_{119}(\text{T}) = 8,90 \times 10^{12} \times \text{T}^{-0,35}$	R. 119
$\text{NH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}$	$k_{120}(\text{T}) = 6,60 \times 10^{14} \text{T}^{-0,5}$	R. 120
$\text{NH}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{OH}$	$k_{121}(\text{T}) = 6,80 \times 10^{12}$	R. 121
$\text{NH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{122}(\text{T}) = 8,90 \times 10^7 \text{T}^{1,5} \exp(457/\text{RT})$	R. 122
$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO} + \text{OH}$	$k_{123}(\text{T}) = 2,91 \times 10^{17} \text{T}^{-1,32} \exp(-1248/\text{RT})$	R. 123
$\text{NH}_2 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{O}_2$	$k_{124}(\text{T}) = 9,20 \times 10^5 \exp(1152/\text{RT})$	R. 124
$\text{H}_2\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{O}_2$	$k_{125}(\text{T}) = 2,00 \times 10^{14}$	R. 125
$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	$k_{126}(\text{T}) = 1,74 \times 10^8 \text{T}^{1,02} \exp(-11784/\text{RT})$	R. 126
$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{NH}$	$k_{127}(\text{T}) = 5,00 \times 10^{13} \exp(-10000/\text{RT})$	R. 127
$\text{NH}_2 + \text{NH}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + \text{M}$	$k_{128}(\text{T}) = 1,50 \times 10^{13}$	R. 128
$\text{NH}_2 + \text{NH} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$k_{129}(\text{T}) = 5,00 \times 10^{13}$	R. 129
$\text{NH}_2 + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2 \text{H}$	$k_{130}(\text{T}) = 7,00 \times 10^{13}$	R. 130
$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_{131}(\text{T}) = 1,30 \times 10^{16} \text{T}^{-1,25}$	R. 131
$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{132}(\text{T}) = 3,20 \times 10^{18} \text{T}^{-2,2}$	R. 132
$\text{NH}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{NO} + \text{NO}$	$k_{133}(\text{T}) = 6,56 \times 10^{16} \text{T}^{-1,44} \exp(-268/\text{RT})$	R. 133
$\text{NH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2$	$k_{134}(\text{T}) = 2,80 \times 10^{13}$	R. 134
$\text{NH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}$	$k_{135}(\text{T}) = 9,20 \times 10^{13}$	R. 135
$\text{NH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}$	$k_{136}(\text{T}) = 2,00 \times 10^{13}$	R. 136
$\text{NH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{137}(\text{T}) = 5,00 \times 10^{11} \text{T}^{0,5} \exp(-2000/\text{RT})$	R. 137
$\text{NH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{O}$	$k_{138}(\text{T}) = 4,60 \times 10^5 \text{T}^2 \exp(-6500/\text{RT})$	R. 138
$\text{NH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$	$k_{139}(\text{T}) = 1,30 \times 10^6 \text{T}^{1,5} \exp(-100/\text{RT})$	R. 139
$\text{NH} + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}$	$k_{140}(\text{T}) = 3,00 \times 10^{13}$	R. 140
$\text{NH} + \text{NH} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2 \text{H}$	$k_{141}(\text{T}) = 2,50 \times 10^{13}$	R. 141
$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	$k_{142}(\text{T}) = 2,90 \times 10^{14} \text{T}^{-0,4}$	R. 142
$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{OH}$	$k_{143}(\text{T}) = 6,09 \times 10^{13} \text{T}^{-0,5} \exp(-120/\text{RT})$	R. 143
$\text{NH} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{OH}$	$k_{144}(\text{T}) = 1,00 \times 10^{13}$	R. 144
$\text{N} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}$	$k_{145}(\text{T}) = 3,80 \times 10^{13}$	R. 145
$\text{N} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$	$k_{146}(\text{T}) = 1,80 \times 10^{14} \exp(-76300/\text{RT})$	R. 146
$\text{N} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}$	$k_{147}(\text{T}) = 3,30 \times 10^{12} \text{T}^{0,3}$	R. 147
$\text{N}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{N} + \text{N} + \text{M}$	$k_{148}(\text{T}) = 1,89 \times 10^{18} \text{T}^{-0,85} \exp(-225000/\text{RT})$	R. 148

4.1.10. Reações NO_x

Becker e colaboradores avaliaram quatro reações de consumo de NO_3 por meio de um detector de fluorescência de ressonância para radicais OH (BECKER; RAHMAN; SCHINDLER, 1992). A primeira delas é sua reação com H formando OH e NO_2 . Em seguida, sua reação com OH, tendo como produto HO_2 e NO_2 . A reação de NO_3 com HO_2 , que é um radical menos reativo, produz, através de uma via, o radical mais reativo OH,

influenciando direto na produção de O, NO e OH. A outra via para esta última reação produz $\text{HNO}_3 + \text{O}_2$. Porém, eles não detectaram, em seu experimento, a formação desses produtos.

Na presença de altas concentrações de radicais, o NO_2 será rapidamente convertido em NO (MILLER; BOWMAN, 1989). De acordo com Shrestha e colaboradores, a reação de $\text{NO}_2 + \text{H}$ com formação de NO é considerada bastante importante no consumo de NO_2 , além de promover a reatividade do sistema através da produção do radical OH (SHRESTHA et al., 2018). Em uma via de menor extensão, o NO_2 também é reduzido para NO através de sua reação com O atômico, formando também O_2 . Já para a sua formação, a reação de $\text{NO} + \text{O}$ se destaca em condições de baixa e alta pressão.

O óxido nítrico é primariamente produzido via HNO do subgrupo NH_3 (LINDSTEDT; 1994). A dissociação térmica do NO é uma reação altamente endotérmica ($\Delta H_0^\circ = 628 \text{ kJ}$), assim, é significativa apenas em altas temperaturas (SALIMIAN; HANSON; 1984).

As reações abaixo (R.149-171) foram retiradas do trabalho de Goswami e colaboradores (GOSWAMI et al., 2008).

$\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$	$k_{149}(T) = 2,50 \times 10^6 \exp(-12120/RT)$	R. 149
$\text{NO}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$	$k_{150}(T) = 6,60 \times 10^{13}$	R. 150
$\text{NO}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_{151}(T) = 1,00 \times 10^{13}$	R. 151
$\text{NO}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{HO}_2$	$k_{152}(T) = 1,40 \times 10^{13}$	R. 152
$\text{NO}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}$	$k_{153}(T) = 1,50 \times 10^{12}$	R. 153
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_{154}(T) = 2,29 \times 10^{11} \exp(-4391/RT)$	R. 154
$\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_{155}(T) = 5,10 \times 10^{11} \exp(-4870/RT)$	R. 155
$\text{NO}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$	$k_{156}(T) = 8,40 \times 10^{13}$	R. 156
$\text{NO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$	$k_{157}(T) = 3,90 \times 10^{12} \exp(238/RT)$	R. 157
$\text{NO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO}_3 + \text{M}$	$k_{158}(T) = 1,30 \times 10^{13}$	R. 158
$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2$	$k_{159}(T) = 1,60 \times 10^{12} \exp(-26124/RT)$	R. 159
$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3 + \text{NO}$	$k_{160}(T) = 1,50 \times 10^8 T^{0,73} \exp(-20923/RT)$	R. 160
$\text{NO}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{NO}$	$k_{161}(T) = 1,81 \times 10^{13} \exp(-6676/RT)$	R. 161
$\text{NO}_2 + \text{N} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{NO}$	$k_{162}(T) = 8,00 \times 10^{11} \exp(437/RT)$	R. 162
$\text{NO}_2 + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	$k_{163}(T) = 1,00 \times 10^{12} \exp(437/RT)$	R. 163
$\text{NO}_2 + \text{N} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$	$k_{164}(T) = 2,40 \times 10^{11} \exp(437/RT)$	R. 164
$\text{NO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k_{165}(T) = 1,00 \times 10^{12} \exp(-60000/RT)$	R. 165
$\text{HNO}_3 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{166}(T) = 8,37 \times 10^3$	R. 166
$\text{NO} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HONO} + \text{M}$	$k_{167}(T) = 5,00 \times 10^{23} T^{-2,51} \exp(68/RT)$	R. 167
$\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{M}$	$k_{168}(T) = 7,50 \times 10^{19} T^{-1,41}$	R. 168
$\text{NO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{HNO}$	$k_{169}(T) = 3,16 \times 10^{13} \exp(-55210/RT)$	R. 169
$\text{NO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{N} + \text{O} + \text{M}$	$k_{170}(T) = 7,71 \times 10^{19} T^{-1,31} \exp(-150000/RT)$	R. 170
$\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$	$k_{171}(T) = 3,00 \times 10^{11} \exp(-65000/RT)$	R. 171

4.1.11. Reações H₂ / O₂

A reação de H₂ com oxigênio atômico formando H e OH é uma das reações mais importantes na combustão de hidrogênio. A reação de H com oxigênio molecular formando O e OH tem influência crucial nos tempos de ignição. Embora essa segunda reação geralmente tenda ao aumento da reatividade, há uma diminuição relativamente importante desta reação com o aumento da temperatura. Isso indica que a altas temperaturas, outras reações dominam, particularmente a reação $H + OH \rightleftharpoons H_2O$. A reação primeiramente citada, $H_2 + O \rightleftharpoons HO_2$ promove a reatividade em chamas de baixa pressão quando apresenta coeficiente de velocidade no limite de baixa pressão aumentada. Em pressões mais altas, tende a inibir a reatividade (OLM et al., 2014). A reação reversa $H + HO_2 \rightleftharpoons H_2 + O_2$ leva à iniciação em cadeia em misturas de H-O, juntamente com a reação $H_2 + O_2 \rightleftharpoons OH + OH$. Esta última não compete com a primeira na iniciação (KONNOV, 2008).

Os tempos de ignição abaixo de 1200 K correspondem ao máximo na emissão de OH* (tempo até o máximo da concentração de OH no estado fundamental). Acima de 1200 K, os tempos correspondem ao limite de detecção das concentrações de OH, aproximadamente 10⁻⁶ mol/L (KONNOV, 2008). Todas as reações abaixo (R.172-202) foram retiradas do trabalho de Varga e colaboradores (VARGA et al., 2015).

$OH + N \rightleftharpoons NO + H$	$k_{172}(T) = 4,00 \times 10^{13}$	R. 172
$O + H_2 \rightleftharpoons OH + H$	$k_{173}(T) = 5,06 \times 10^{14} T^{2,67} \exp(-6290/RT)$	R. 173
$OH + H_2 \rightleftharpoons H_2O + H$	$k_{174}(T) = 1,17 \times 10^9 T^{1,3} \exp(-3626/RT)$	R. 174
$OH + OH \rightleftharpoons H_2O + O$	$k_{175}(T) = 3,44 \times 10^4 T^{2,29} \exp(1764,74/RT)$	R. 175
$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	$k_{176}(T) = 1,32 \times 10^{24} T^{-2,59} \exp(56,84/RT)$	R. 176
$O + O + M \rightleftharpoons O_2 + M$	$k_{177}(T) = 6,17 \times 10^{15} T^{-0,5}$	R. 177
$OH + OH + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	$k_{178}(T) = 6,00 \times 10^8 T^{1,3}$	R. 178
$H + O + M \rightleftharpoons OH + M$	$k_{179}(T) = 4,71 \times 10^{18} T^{-1}$	R. 179
$H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	$k_{180}(T) = 4,65 \times 10^{12} T^{-0,44}$	R. 180
$HO_2 + H \rightleftharpoons H_2 + O_2$	$k_{181}(T) = 1,25 \times 10^{13}$	R. 181
$HO_2 + H \rightleftharpoons OH + OH$	$k_{182}(T) = 1,40 \times 10^{14} \exp(-1073/RT)$	R. 182
$HO_2 + O \rightleftharpoons OH + O_2$	$k_{183}(T) = 1,40 \times 10^{13}$	R. 183
$HO_2 + OH \rightleftharpoons H_2O + O_2$	$k_{184}(T) = 7,50 \times 10^{12}$	R. 184
$HO_2 + HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	$k_{185}(T) = 2,00 \times 10^{12}$	R. 185
$H + H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	$k_{186}(T) = 1,00 \times 10^{18} T^{-1}$	R. 186
$O + OH \rightleftharpoons H + O_2$	$k_{187}(T) = 4,00 \times 10^{14} T^{-0,5}$	R. 187
$H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 OH$	$k_{188}(T) = 1,70 \times 10^{13} \exp(-47780/RT)$	R. 188
$2H + H_2 \rightleftharpoons 2H_2$	$k_{189}(T) = 9,20 \times 10^{16} T^{-0,6}$	R. 189
$2H + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_2$	$k_{190}(T) = 6,00 \times 10^{19} T^{-1,25}$	R. 190

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$k_{191}(\text{T}) = 1,60 \times 10^{12} \exp(-3800/\text{RT})$	R. 191
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons 2\text{OH}$	$k_{192}(\text{T}) = 1,30 \times 10^{17} \exp(-45500/\text{RT})$	R. 192
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$k_{193}(\text{T}) = 1,00 \times 10^{13} \exp(-1800/\text{RT})$	R. 193
$\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH}^* + \text{M}$	$k_{194}(\text{T}) = 1,50 \times 10^{13} \exp(-3007/\text{RT})$	R. 194
$\text{OH}^* + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$k_{195}(\text{T}) = 5,93 \times 10^{12} \text{T}^{0,5} \exp(-432,8/\text{RT})$	R. 195
$\text{OH}^* + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}_2$	$k_{196}(\text{T}) = 2,95 \times 10^{12} \text{T}^{0,5} \exp(223,45/\text{RT})$	R. 196
$\text{OH}^* + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{N}_2$	$k_{197}(\text{T}) = 1,08 \times 10^{11} \text{T}^{0,5} \exp(625,06/\text{RT})$	R. 197
$\text{OH}^* + \text{OH} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{OH}$	$k_{198}(\text{T}) = 6,01 \times 10^{12} \text{T}^{0,5} \exp(384,5/\text{RT})$	R. 198
$\text{OH}^* + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{H}$	$k_{199}(\text{T}) = 1,31 \times 10^{12} \text{T}^{0,5} \exp(84,05/\text{RT})$	R. 199
$\text{OH}^* + \text{Ar} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{Ar}$	$k_{200}(\text{T}) = 1,69 \times 10^{12} \exp(-2081,03/\text{RT})$	R. 200
$\text{OH}^* \rightleftharpoons \text{OH}$	$k_{201}(\text{T}) = 1,45 \times 10^6$	R. 201
$\text{OH}^* + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2$	$k_{202}(\text{T}) = 2,10 \times 10^{12} \text{T}^{0,5} \exp(240,56/\text{RT})$	R. 202

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES I

5.1. Cálculos de Parâmetros Termodinâmicos

Os parâmetros termodinâmicos das espécies $c\text{-N}_2\text{H}_2$, $t\text{-N}_2\text{H}_2$, H_2NN , $\text{N}_2\text{H}_3\text{NO}$, $\text{N}_2\text{H}_3\text{NO}_2$, $\text{N}_2\text{H}_3\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_3\text{ONO}$ e $t\text{-N}_2\text{O}_4$ não foram encontrados nas bases de dados disponíveis e precisaram ser calculados. A fim de validar o método e programa escolhidos para este trabalho, a espécie N_2O_4 , constatada na base de dados da NASA, foi selecionada para ser utilizada como comparativo. As geometrias destas espécies, obtidas em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, são apresentadas na Figura 16:

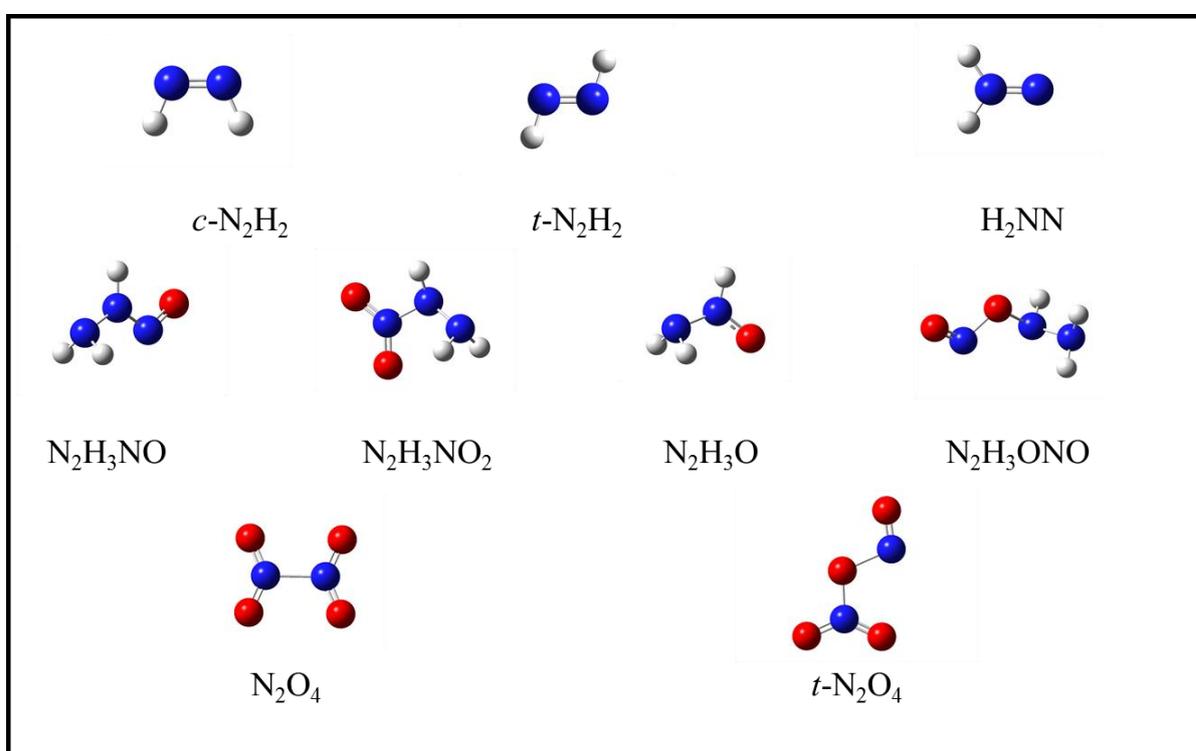


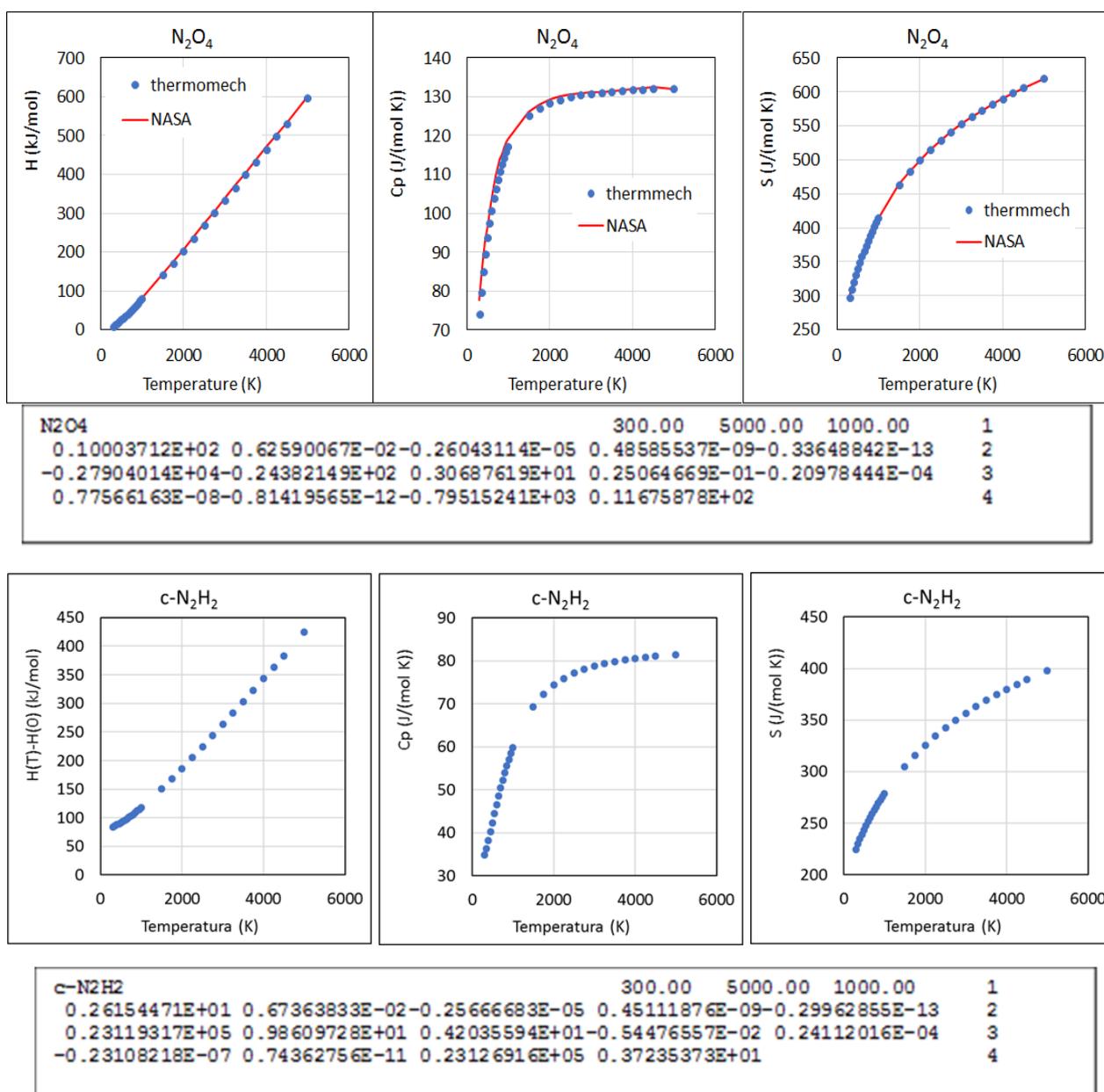
Figura 16. Geometrias obtidas em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ para as espécies $c\text{-N}_2\text{H}_2$, $t\text{-N}_2\text{H}_2$, H_2NN , $\text{N}_2\text{H}_3\text{NO}$, $\text{N}_2\text{H}_3\text{NO}_2$, $\text{N}_2\text{H}_3\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_3\text{ONO}$, N_2O_4 e $t\text{-N}_2\text{O}_4$.

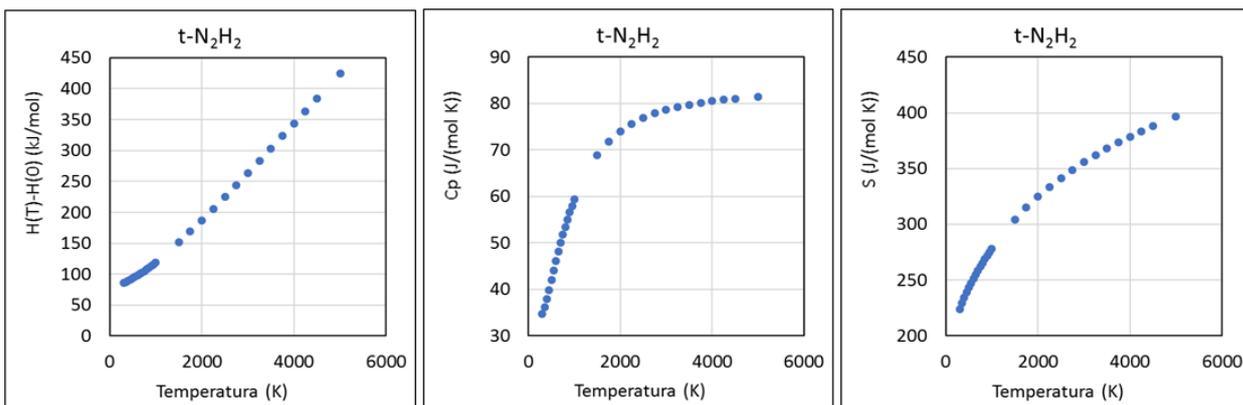
Para comparação estatística entre os parâmetros termodinâmicos calculados e retirados da base de dados da NASA para a espécie N_2O_4 , utilizou-se o teste de variância ANOVA (Tabela 2). O F calculado é menor que o tabelado e para um nível de confiança de 95%, não há diferença significativa entre os grupos.

Tabela 2. Teste de Variância ANOVA utilizado para avaliação estatística entre os dados da NASA e os calculados para a espécie N_2O_4 .

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítica
Entre grupos	106,7218	1	106,7218	0,003071	0,956005	4,012973
Dentro dos grupos	1946196	56	34753,5			
Total	1946303	57				

Sendo assim, as propriedades termodinâmicas obtidas para as diversas espécies são apresentadas, em função da temperatura, na Figura 17.

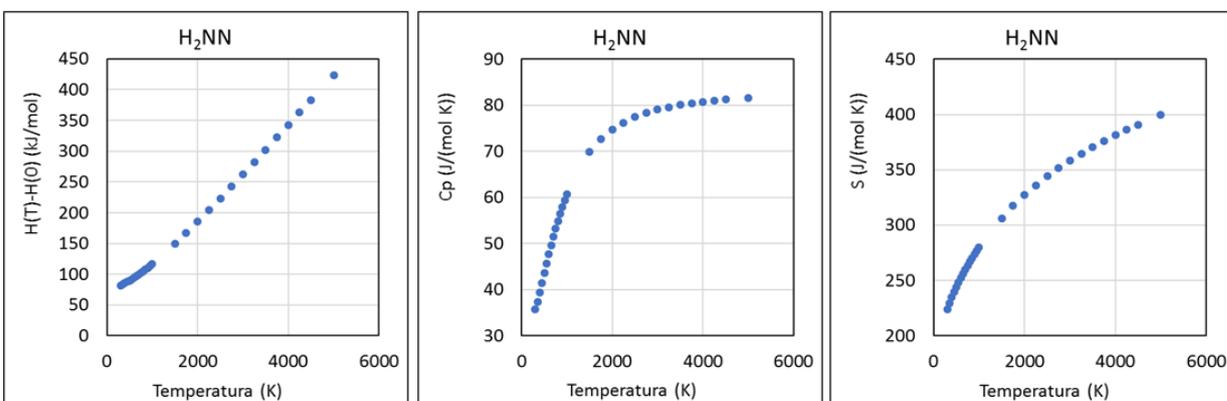




```

t-N2H2          300.00  5000.00  1000.00    1
0.25428322E+01 0.67282353E-02 -0.25450949E-05 0.44519037E-09 -0.29473776E-13  2
0.20633535E+05 0.10274485E+02 0.43350013E+01 -0.62953415E-02 0.25673530E-04  3
-0.24486935E-07 0.79062917E-11 0.20592825E+05 0.31371451E+01  4

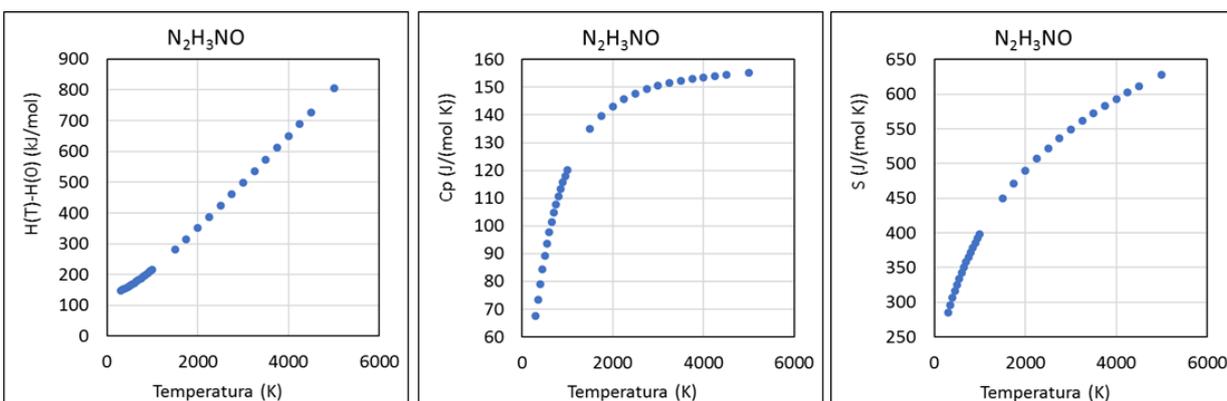
```



```

H2NN           300.00  5000.00  1000.00    1
0.28158116E+01 0.65892665E-02 -0.25192501E-05 0.44377907E-09 -0.29520322E-13  2
0.32592856E+05 0.87291046E+01 0.38622058E+01 -0.26322064E-02 0.18444452E-04  3
-0.18424385E-07 0.60407432E-11 0.32672286E+05 0.50135181E+01  4

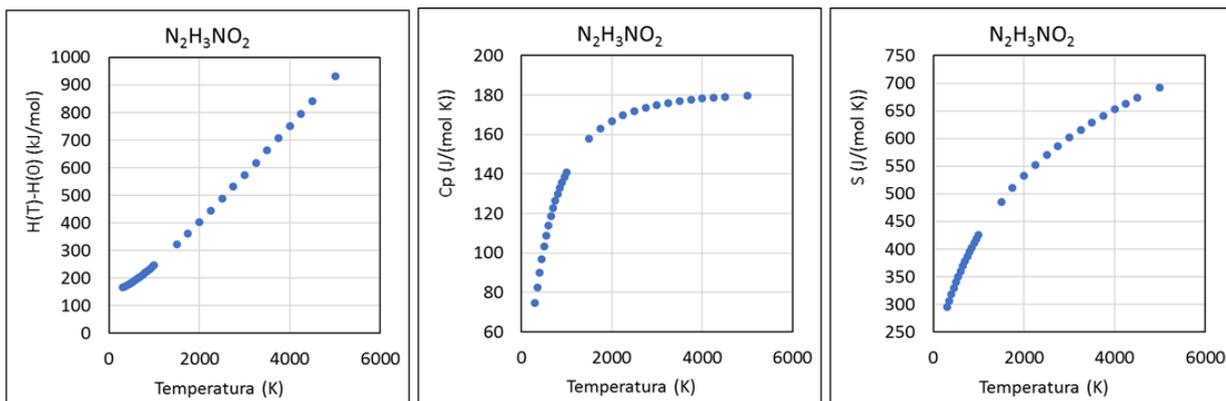
```



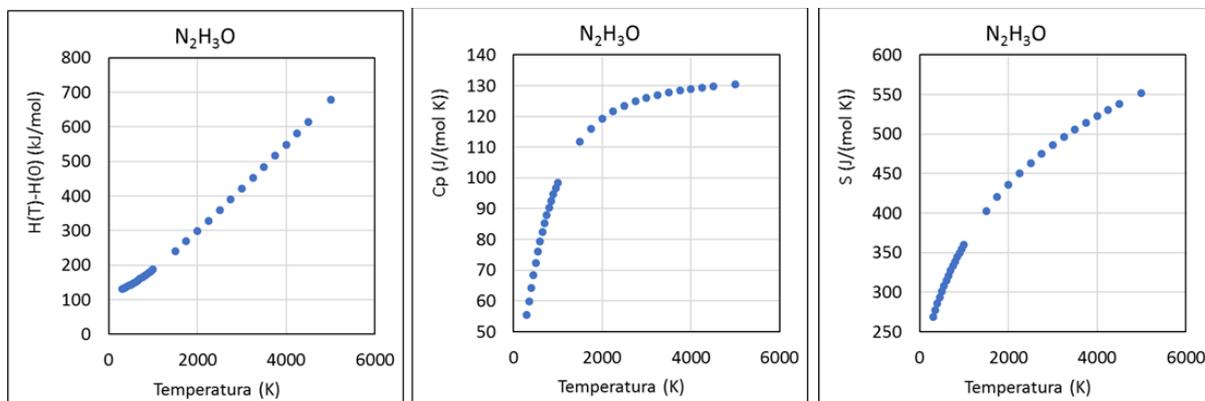
```

N2H3NO        300.00  5000.00  1000.00    1
0.73796698E+01 0.10303482E-01 -0.38543713E-05 0.66919359E-09 -0.44070579E-13  2
0.17088465E+05 -0.11688229E+02 0.30370404E+01 0.18772360E-01 -0.40308602E-05  3
-0.78170514E-08 0.44823978E-11 0.18471752E+05 0.11627336E+02  4

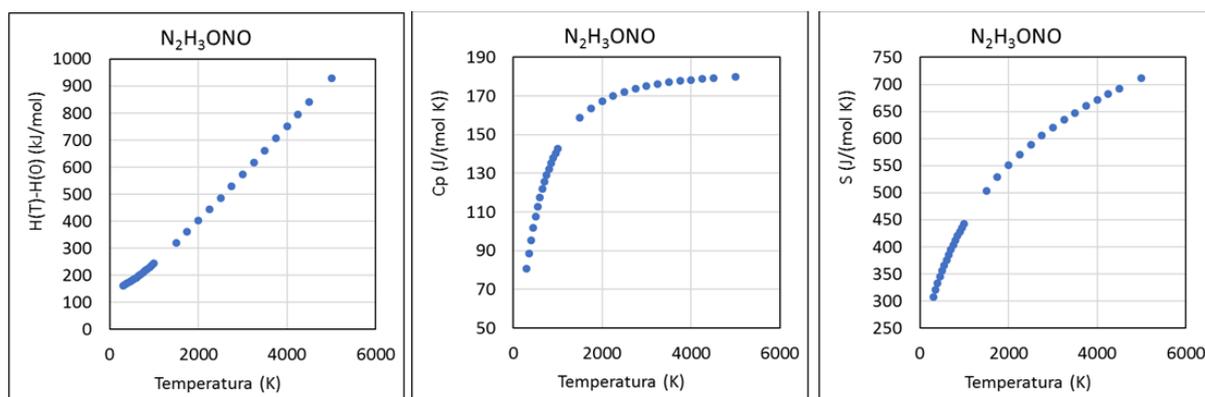
```



$N_2H_3NO_2$					300.00	5000.00	1000.00	1
0.88250315E+01	0.11948603E-01	-0.45494769E-05	0.80075394E-09	-0.53299379E-13				2
0.65597869E+04	-0.19781447E+02	0.15030523E+01	0.29618529E-01	-0.15331729E-04				3
-0.24026351E-08	0.35729215E-11	0.87164900E+04	0.18680900E+02					4



N_2H_3O					300.00	5000.00	1000.00	1
0.55692142E+01	0.91056016E-02	-0.33644548E-05	0.57860305E-09	-0.37827060E-13				2
0.12863982E+05	-0.27528638E+01	0.31739871E+01	0.11380794E-01	0.41793978E-05				3
-0.12413186E-07	0.55222466E-11	0.13742928E+05	0.10687569E+02					4



N_2H_3ONO					300.00	5000.00	1000.00	1
0.94947760E+01	0.11227877E-01	-0.42396373E-05	0.74118562E-09	-0.49063641E-13				2
0.14630814E+05	-0.21672978E+02	0.23174987E+01	0.30547540E-01	-0.20754459E-04				3
0.35692013E-08	0.14845736E-11	0.16639469E+05	0.15518454E+02					4

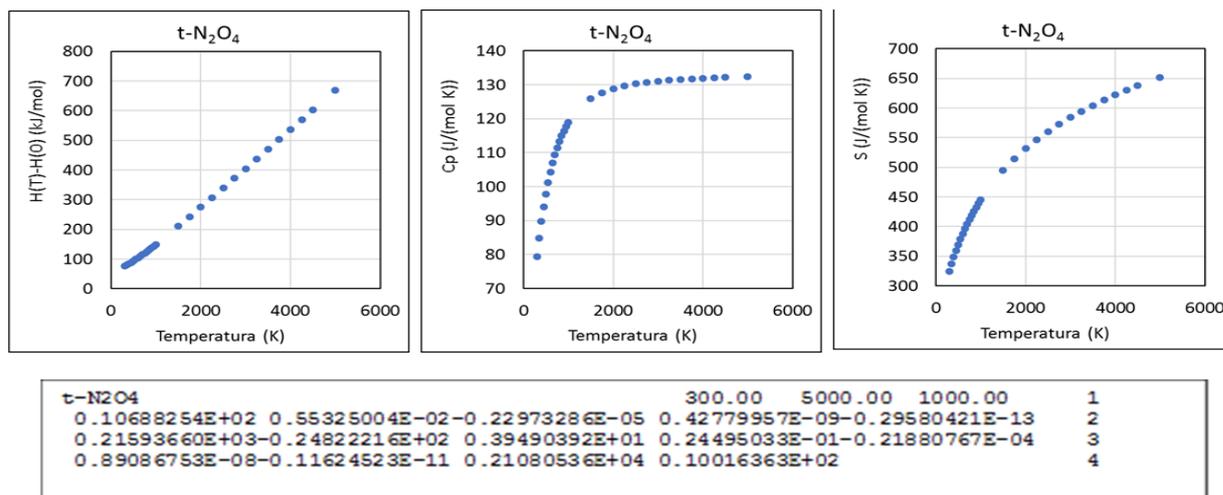


Figura 17. Propriedades Termodinâmicas das espécies $c\text{-N}_2\text{H}_2$, $t\text{-N}_2\text{H}_2$, H_2NN , $\text{N}_2\text{H}_3\text{NO}$, $\text{N}_2\text{H}_3\text{NO}_2$, $\text{N}_2\text{H}_3\text{O}$, $\text{N}_2\text{H}_3\text{ONO}$, N_2O_4 e $t\text{-N}_2\text{O}_4$ obtidas em nível M06-2X/aug-cc-pVTZ através do programa *thermmech*.

5.2. Cálculos de Parâmetros Cinéticos

Uma vez que não são conhecidos os coeficientes de velocidade das reações de dissociação $\text{N}_2\text{H}_3\text{ONO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NO}_2$ e $\text{N}_2\text{H}_3\text{ONO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_3\text{O} + \text{NO}$, métodos teóricos foram aplicados para a determinação dos parâmetros cinéticos para estas reações, para posterior inclusão no modelo cinético.

Os parâmetros geométricos de NO e NO₂ estão em excelente concordância com os valores experimentais (NIST, [s.d.]). O comprimento da ligação calculado no nível teórico M06-2X/aug-cc-pVDZ para a espécie NO foi 1,144 Å, enquanto o valor experimental é de 1,151 Å. Para o NO₂, os parâmetros geométricos calculados foram 1,186 Å e 134,7°, enquanto os valores experimentais são de 1,193 Å e 134,1°. Portanto, pode-se concluir que o nível de teoria empregado é fornece geometrias confiáveis.

Para a geometria da espécie N₂H₃ONO, foi feita uma análise conformacional e encontrados nove confôrmeros (Figura 18). O confôrmero “Conf1” foi o mais estável entre os nove, como também pode ser visto na figura. Este confôrmero foi usado para prever os coeficientes de velocidade das reações de dissociação $\text{N}_2\text{H}_3\text{ONO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NO}_2$ e $\text{N}_2\text{H}_3\text{ONO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_3\text{O} + \text{NO}$. Os limites de dissociação para estas reações foram 19,29 e 13,56 kcal mol⁻¹, respectivamente, sendo esses valores corrigidos pela energia do ponto zero e calculados em CCSD(T)/CBS//M06-2X/aug-cc-pVDZ.

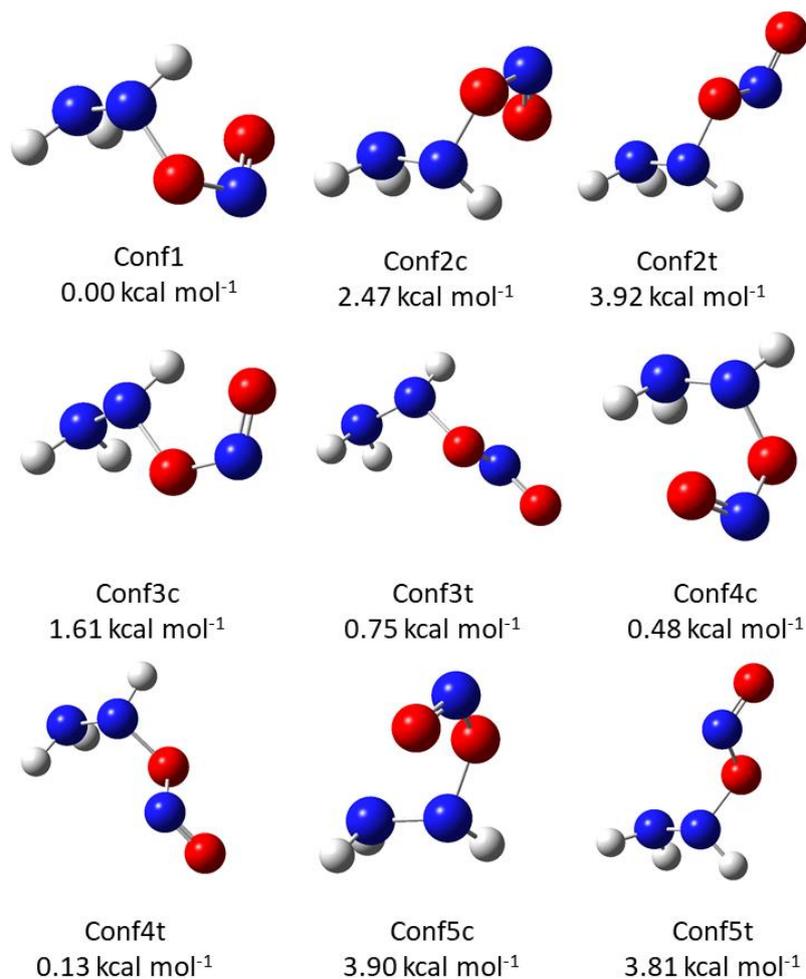


Figura 18. Conformêros da espécie N_2H_3ONO otimizados em nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVDZ, com energias relativas, corrigidas por energia de ponto zero, calculada no nível de teoria CCSD(T)/CBS//M06-2X/aug-cc-pVDZ.

Os coeficientes de velocidade dessas reações de dissociação foram calculados pela teoria dos estados de transição variacional canônica, de 200 K a 2000K. Ambas as reações apresentaram comportamento de Arrhenius, e seus parâmetros são mostrados na tabela abaixo (Tabela 3).

Com esses coeficientes de velocidade, calculados para reações elementares, foi possível prever coeficientes de velocidade para a reação global $N_2H_3 + NO_2 \rightarrow N_2H_3O + NO$. Esta análise é de grande relevância, uma vez que na combustão hipergólica de N_2H_4 com N_2O_4 , as espécies N_2H_3 e NO_2 são mais prováveis de serem produzidas antes do que N_2H_3ONO . Portanto, esta espécie posterior pode atuar como intermediária. Em seguida, a predição dos coeficientes de velocidade para a reação global $N_2H_3 + NO_2 \rightarrow N_2H_3O + NO$ foi feita aplicando-se a hipótese do estado estacionário para a espécie N_2H_3ONO , conforme mostrado na equação 31.

$$k_g = \frac{k_{10rev} \cdot k_{11}}{k_{11} + k_{10}} \quad \text{Eq. 31}$$

Por fim, os parâmetros de Arrhenius foram calculados para esta reação global, sendo também mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros de Arrhenius determinados para as reações de dissociação, válidos de 200K a 2000K. Unidades: s, cm³, molécula e kcal mol⁻¹. $k(T) = A T^n \exp(-E_a/RT)$.

Reaction	A	n	Ea
$N_2H_3ONO \rightarrow N_2H_3 + NO_2$	$2,5780 \times 10^{15}$	0	22,2067
$N_2H_3 + NO_2 \rightarrow N_2H_3ONO$	$4,2983 \times 10^{-21}$	2,4891	0,5415
$N_2H_3ONO \rightarrow N_2H_3O + NO$	$7,60 \times 10^{12}$	0,8708	15,744
$N_2H_3O + NO \rightarrow N_2H_3ONO$	$4,1542 \times 10^{-16}$	0,9894	1,5421
$N_2H_3 + NO_2 \rightarrow N_2H_3O + NO$	$4,35 \times 10^{-20}$	2,160939	784,621

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES II

Para que um mecanismo seja proposto, é importante que ele tenha concordância com dados experimentais previamente publicados. Para a validação do mecanismo discutido neste trabalho (Figura 19) foram feitas avaliações comparando os resultados das simulações no Kintecus com os resultados de dados experimentais encontrados na literatura. Estas avaliações serão detalhadas neste capítulo.

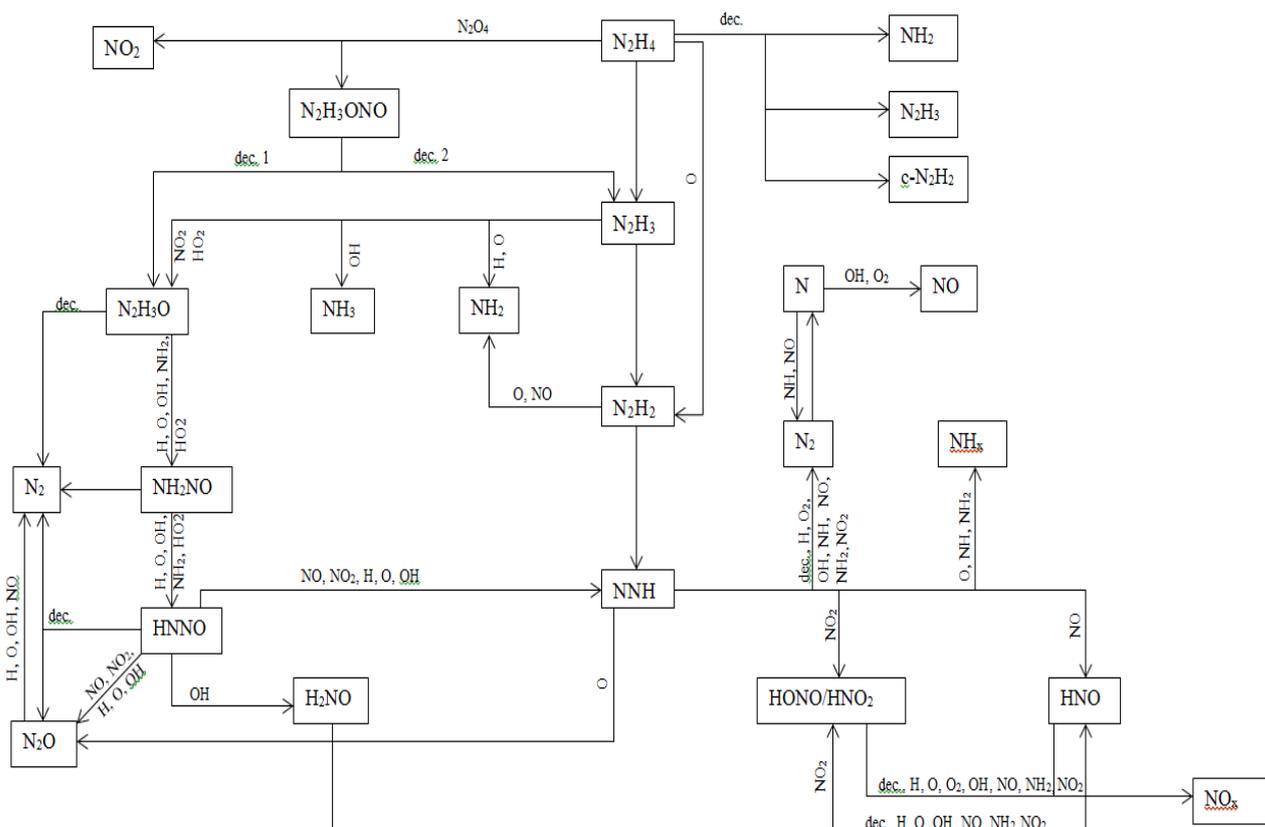


Figura 19. Fluxograma do mecanismo de combustão da Hidrazina.

Como a amônia é um dos principais produtos do processo de combustão da hidrazina, juntamente com o hidrogênio molecular, estes dois subgrupos são relevantes para as etapas de validação. Afinal, é importante que o mecanismo responda satisfatoriamente aos dados experimentais da combustão de cada um deles. Dessa forma, foram avaliadas, inicialmente, a combustão de hidrogênio, a pirólise e a combustão da amônia.

6.1. Avaliação da Combustão de Hidrogênio

Para esta etapa específica da validação, utilizou-se o experimento de Starik e colaboradores (2010), que consistia na análise do tempo de ignição, velocidade de propagação da chama laminar e evolução temporal das frações molares das espécies através de um reator de fluxo e em tubos de choque (STARIK et al., 2010). Seu mecanismo proposto contém 44 reações, das quais todas as vinte reações que dizem respeito apenas aos subgrupos O_2 , H_2 , O , H , OH , H_2O , HO_2 e H_2O_2 estão também presentes neste mecanismo.

Para a simulação, utilizou-se pressão de 33 atm e as concentrações molares de Ar, H_2 e O_2 foram 99,25%, 0,5% e 0,25%, respectivamente. Os parâmetros de pressão e concentração foram ajustados no kintecus. O integrador utilizado foi o -INT:5.

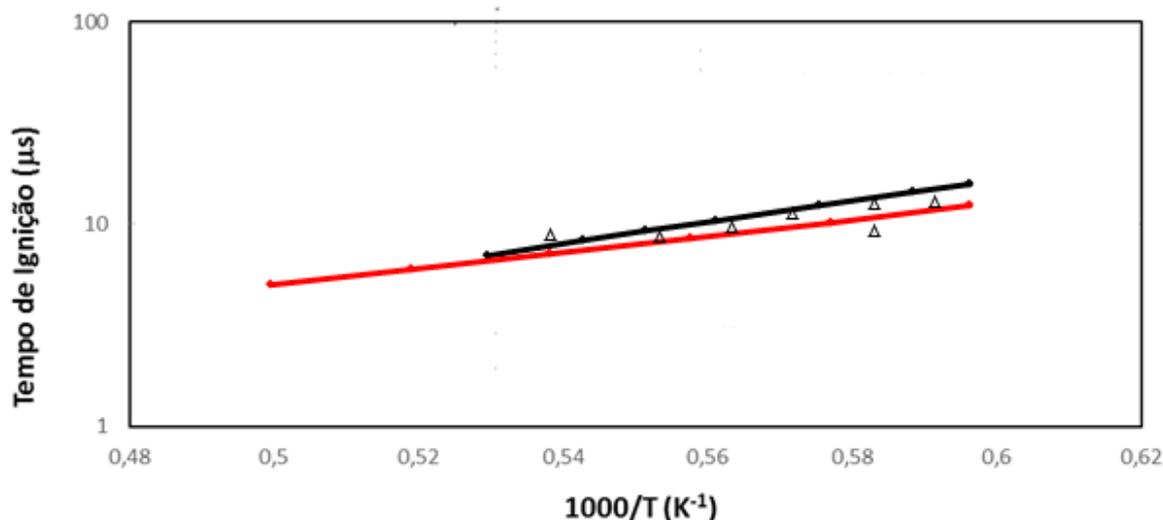


Figura 20. Comparação dos tempos de ignição, calculados e experimentais, em função da temperatura. Linha preta: Modelo proposto por Starik; Triângulos: Dados experimentais obtidos por Starik; Linha vermelha: Valores obtidos neste trabalho. Adaptado de (STARIK et al., 2010).

A linha preta do gráfico acima (Figura 20) refere-se ao modelo proposto por Starik, enquanto os triângulos são referentes aos seus resultados experimentais. O tempo de ignição é aumentado com a diminuição da temperatura. Dessa forma, é possível observar que a linha vermelha, correspondente a este trabalho, obtém um acordo muito próximo aos resultados de Starik, apresentando tempos de ignição ligeiramente inferiores.

6.2. Avaliação da Pirólise da Amônia

As condições iniciais escolhidas para a simulação de pirólise da amônia são as mesmas utilizadas em trabalho experimental disponível na literatura (DAVIDSON et al., 1990), a fim de promover uma comparação adequada. Foram realizadas simulações em quatro

condições (Tabela 4), onde os perfis de concentração de NH_2 e NH foram acompanhados em função do tempo e comparados com os dados experimentais:

Tabela 4. Condições experimentais (DAVIDSON et al., 1990) reproduzidas na validação da pirólise da amônia.

Parâmetros	A	B	C	D
T (K)	2294	2301	2652	2781
P (atm)	0,986	1,028	0,876	0,902
[NH_3] %	0,3	0,27	0,3	0,27

Os parâmetros (Tabela 3) foram ajustados na aba “*parm*” do kintecus de acordo com a tabela 1. O integrador utilizado foi o -INT:5.

Os perfis de concentração da amônia 0,3% a 2294 K e pressão de 0,986 atm (Figura 21- i e ii) e pressão de 0,876 atm a 2652 K (Figura 21- iii) foram obtidos em função do tempo.

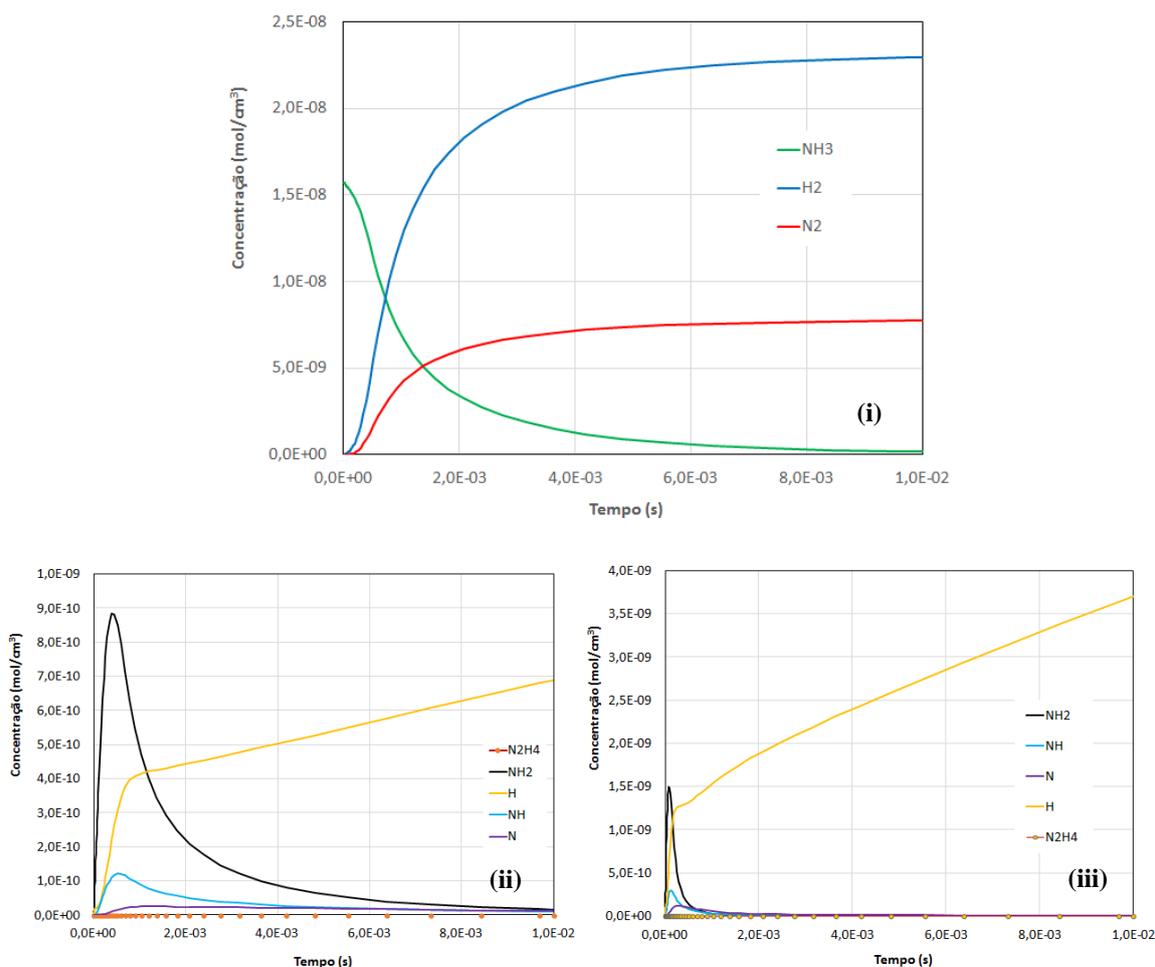


Figura 21. (i) Perfil temporal de concentração de amônia. (ii) Perfil temporal de concentração de amônia 0,3% a 2294 K e pressão de 0,986 atm. (iii) Perfil temporal de concentração de amônia 0,3% a 2652 K e pressão de 0,876 atm.

Nos perfis de concentração de NH_2 , é possível observar uma alta produção de H atômico, que pode ser explicada através da reação de H_2 com nitrogênio formando $\text{NH} + \text{H}$, além da dissociação de H_2 para 2H . O NH , por sua vez, é rapidamente consumido.

O gráfico abaixo (Figura 22) mostra a avaliação da concentração da amônia em função do tempo pela velocidade:

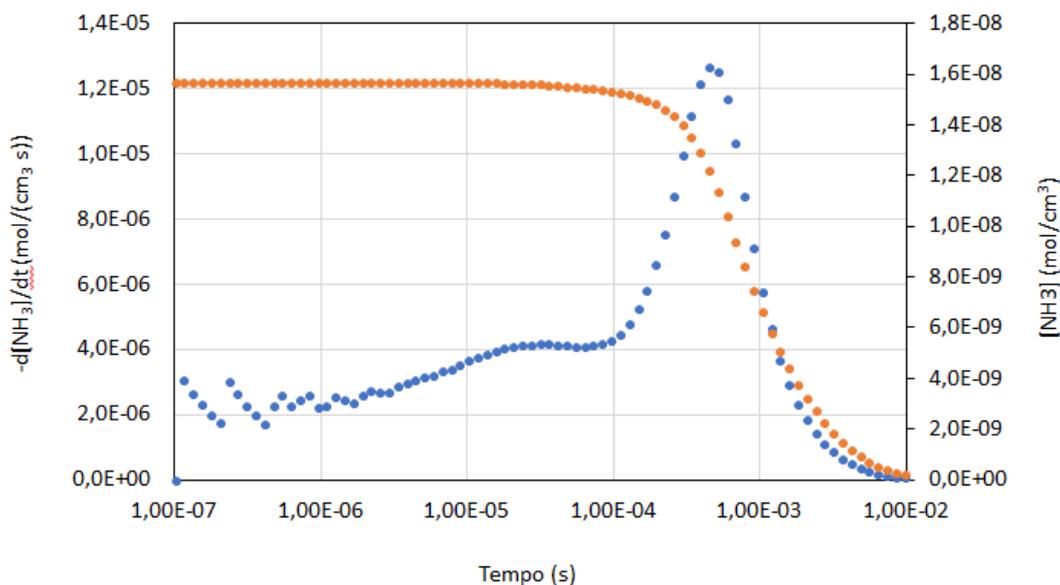


Figura 22. Perfil temporal de concentração de amônia pela velocidade. Azul: Velocidade de consumo em função do tempo. Laranja: Concentração de NH_3 em função do tempo.

No intervalo de tempo $1,00 \times 10^{-6}$ s e $1,00 \times 10^{-4}$ s do gráfico (Figura 22), é possível observar certa linearidade da curva, o que caracteriza uma reação de 1ª ordem, unimolecular. A partir do tempo $1,00 \times 10^{-4}$ s, há um crescimento brusco na velocidade de consumo e um grande decaimento na concentração de NH_3 , característico de reações bimoleculares.

Utilizando as condições de pressão (0,986 atm) e temperatura (2294 K), para uma melhor avaliação do perfil cinético do mecanismo da amônia, somaram-se todas as velocidades de todas as reações presentes no mecanismo e comparou-se com o somatório das velocidades de produção ou consumo de algumas espécies mais relevantes, conforme mostrado na figura 23.

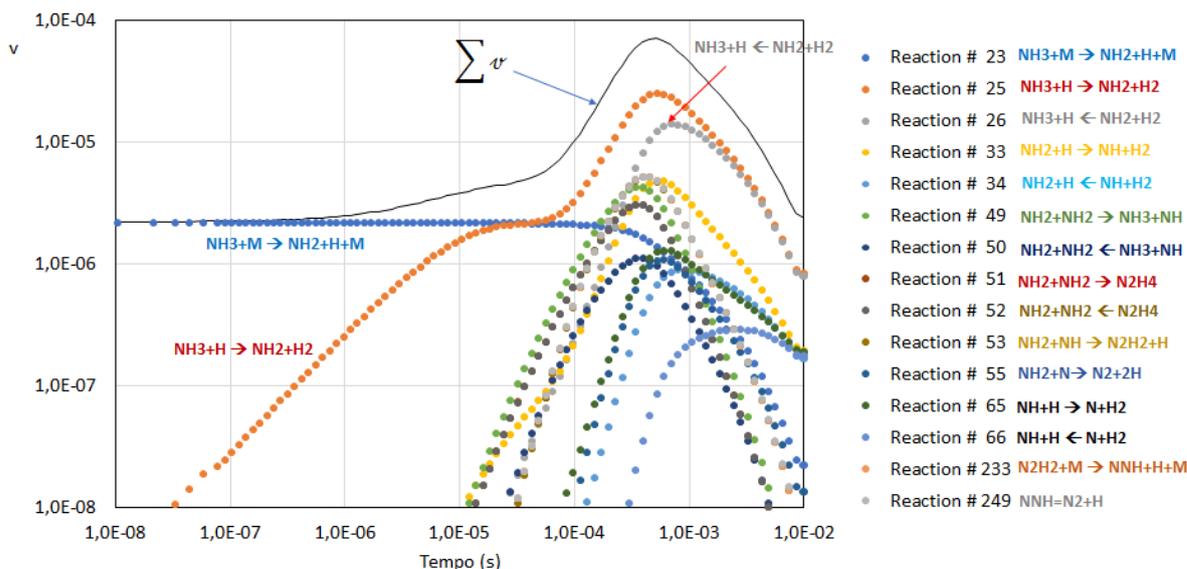


Figura 23. Análise de velocidades do mecanismo de combustão da Amônia

É possível notar que até $1,0 \times 10^{-6}$ s, a linha referente ao somatório de todas as velocidades do mecanismo e a linha referente à reação unimolecular de NH_3 estão superpostas, indicando que o mecanismo é governado pelo consumo de amônia, também conhecida como fase de iniciação, onde radicais instáveis começam a ser gerados a partir de reações de dissociação e decomposição. Assim que o radical H começa a ser produzido nesta fase, ele passa a ser consumido por NH_3 , como pode ser visto no gráfico. No intervalo de 10^{-6} a 10^{-5} s, a curva do somatório das velocidades começa a aumentar gradualmente, iniciando um processo de transição da fase de iniciação para a fase de propagação. A partir de 10^{-5} segundos, observa-se uma boa fase de propagação, onde há reações com os radicais, sendo regidos principalmente pela reação reversível de $\text{NH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2$.

A mesma análise de velocidades (Figura 24) foi feita para as condições pressão igual a 0,986 atm a 2294 K.

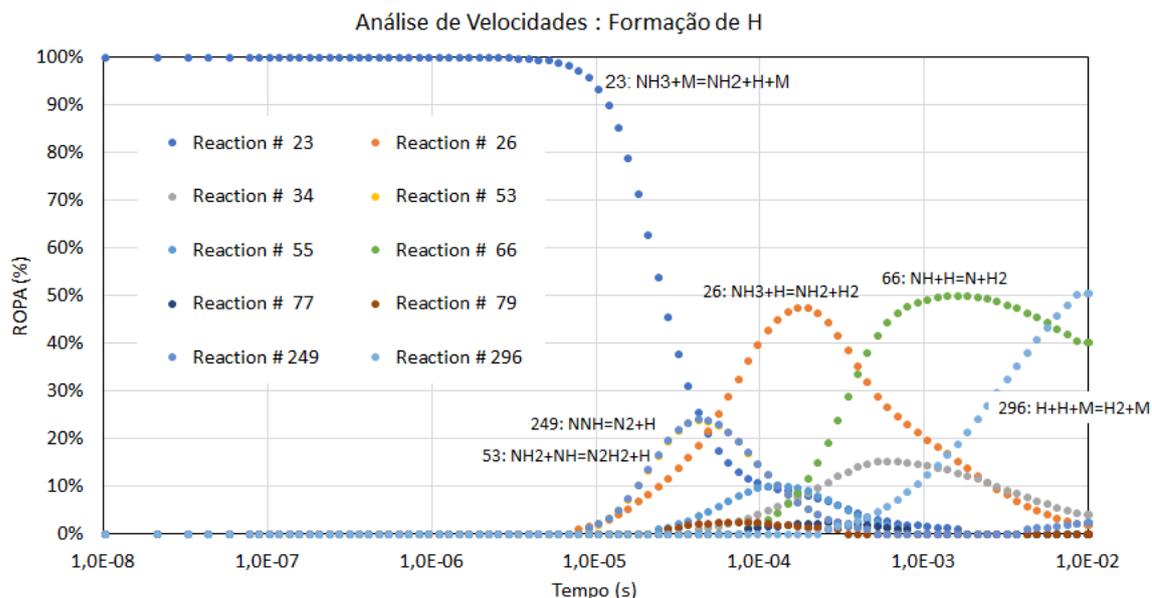


Figura 24. Análise de Velocidades para o perfil de formação de hidrogênio atômico.

As reações #26, #66 e #296 do gráfico são reversíveis e mostram a produção de H destacada no perfil temporal de concentração (Figura 24), juntamente com a reação unimolecular de NH_3 .

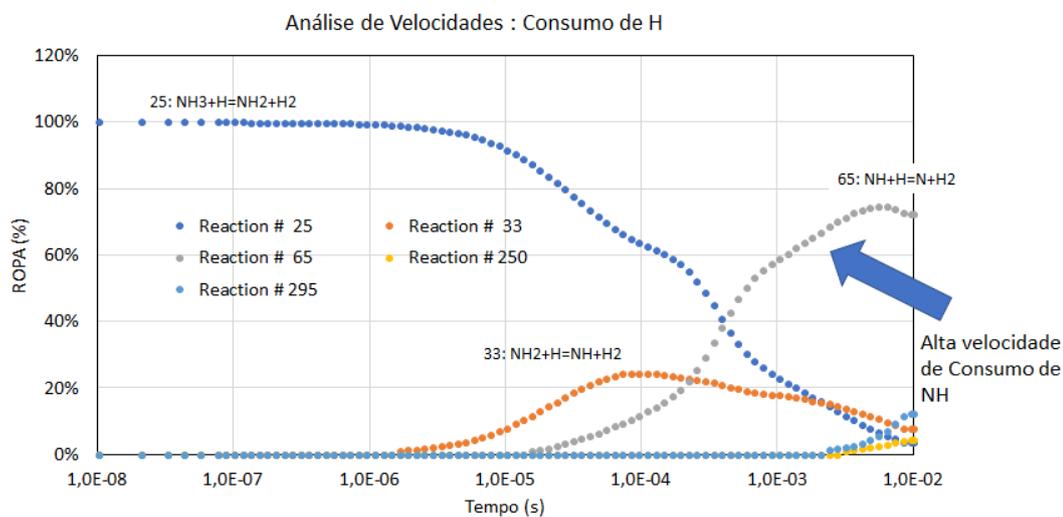


Figura 25. Análise de Velocidades para o perfil de consumo de hidrogênio atômico.

Aqui, destaca-se a reação #65 do gráfico (Figura 25) como a maior responsável pelo consumo de H e NH. A velocidade de consumo estava abaixo do esperado.

Os primeiros resultados de tempo de ignição (Figura 26) obtidos nas simulações para as quatro temperaturas mostraram gráficos (1ª pirólise) razoavelmente concordantes com os experimentais, porém, acusaram maior lentidão na formação de NH. Para resolver este

problema, tendo como objetivo a melhor concordância possível, foram feitas as análises de velocidades (Figuras 23, 24 e 25) na faixa de tempo 100-400 μ s, onde a curva apresentava-se um pouco mais lenta comparada com a experimental, para verificar quais reações se destacavam. Três reações foram consideradas predominantes e tiveram seus coeficientes de velocidade ligeiramente aumentados (Tabela 5) na tentativa de otimizar a curva de pirólise. Foram elas: $\text{NH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$, $\text{NH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$ e $\text{NH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2$.

Tabela 5. Modificações nas constantes de velocidade das expressões relacionadas às reações de NH_3 , NH_2 e NH .

	Original	Este trabalho
$\text{NH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H} + \text{M}$	$k^0 = 2.20\text{E}16 \exp(-93470/\text{RT})$ (ZABETTA et al., 2000)	$k^\infty = 9.00\text{E}16 \times \text{T}^{-0.39} \exp(93533/\text{RT})$ $k^0 = 2.20\text{E}16 \exp(-93533/\text{RT})$ Parâmetros Troe: 0.20; 9000; 102.0; 1.0e14 Fatores de Aprimoramento: H_2 (1.0); H_2O (6.4); O_2 (0.25); N_2 (0.40); Ar (1.0)
$\text{NH}_3 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2 + \text{M}$	$k^\infty = 7.00\text{E}15 \times \text{T}^{-0.39} \exp(-1.103\text{E}+05/\text{RT})$ (LI et al., 2019) $k^0 = 4.665\text{E}14 \exp(-93150/\text{RT})$ Parâmetros Troe: 0.42; 4581; 102.0; 1.0e14 Fatores de Aprimoramento: H_2 (1.0); H_2O (6.4); O_2 (0.45); N_2 (0.40); Ar (0.35)	$k^\infty = 7.00\text{E}15 \times \text{T}^{-0.39} \exp(-1.103\text{E}+05/\text{RT})$ $k^0 = 4.5\text{E}15 \exp(-93150/\text{RT})$ Parâmetros Troe: 0.42; 4581; 102.0; 1.0e14 Fatores de Aprimoramento: H_2 (1.0); H_2O (6.4); O_2 (0.45); N_2 (0.40); Ar (0.35)
$\text{NH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$	$k = 4.00\text{E}13 \exp(-3650/\text{RT})$ (ZABETTA et al., 2000)	$k = 4.50\text{E}13 \exp(-3650/\text{RT})$
$\text{NH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2$	$k = 3.00\text{E}13$ (ZABETTA et al., 2000)	$k = 2.80\text{E}13$

Após estas alterações, realizou-se uma nova rodada de simulação (2ª pirólise) para as quatro condições iniciais e foi possível observar um ótimo acordo entre os dados de simulação da pirólise e os dados experimentais (DAVIDSON et al., 1990).

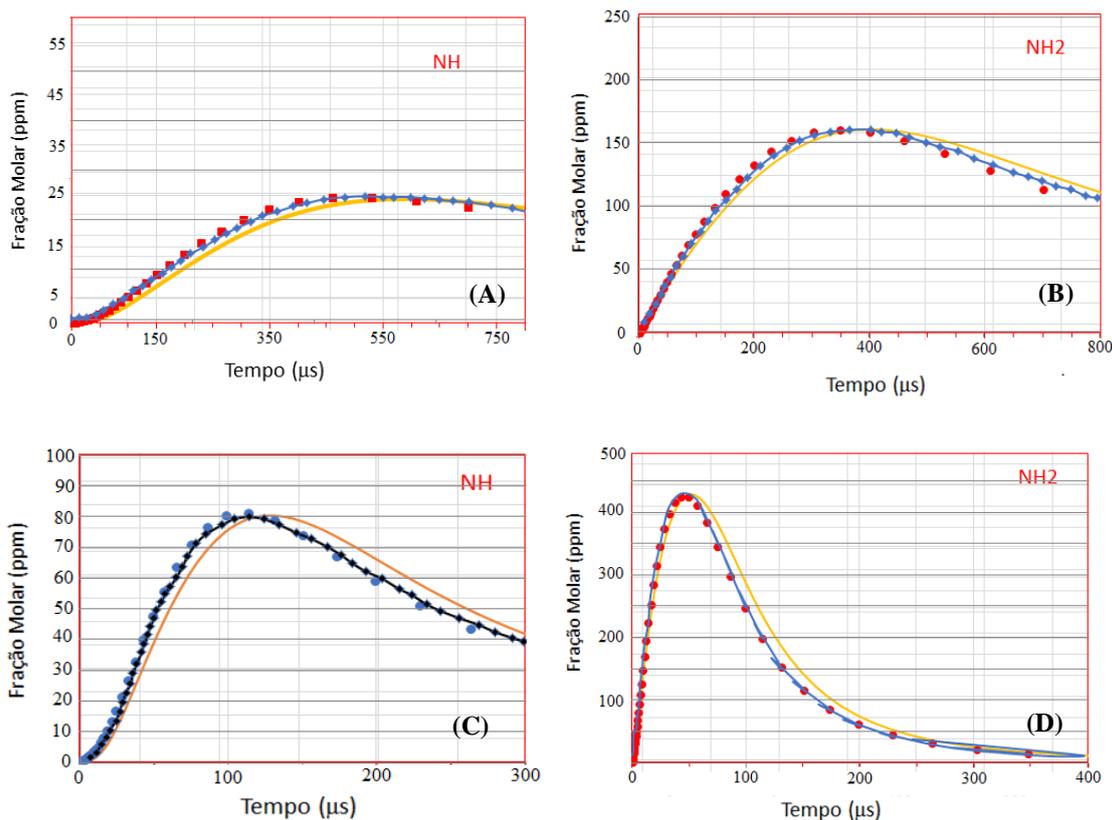


Figura 26. Comparativo dos dados experimentais (DAVIDSON et al., 1990) com as simulações para as condições (A) Perfil de NH. Temperatura: 2294 K, Pressão: 0,986 atm e $[NH_3]$: 0,3%. (B) Perfil de NH_2 . Temperatura: 2301 K, Pressão: 1,028 atm e $[NH_3]$: 0,27%. (C) Perfil de NH. Temperatura: 2652 K, Pressão: 0,876 atm e $[NH_3]$: 0,3%. (D) Temperatura: 2781 K, Pressão: 0,902 atm e $[NH_3]$: 0,27%. Figuras (A), (B) e (D) Perfil de NH_2 . Linha amarela: 1ª pirólise, Pontos vermelhos: 2ª pirólise e Linha azul: experimental. Figura (C): Linha laranja: 1ª pirólise, Pontos azuis: 2ª pirólise e Linha preta: experimental.

6.3. Avaliação da Combustão da Amônia

Para a avaliação comparativa da combustão da amônia, foram utilizados dados experimentais (MATHIEU; PETERSEN, 2015). Três valores distintos de pressão (1.4; 11 e 30 atm) e razões de equivalência (0.5, 1.0 e 2.0) foram utilizados, de acordo com a tabela abaixo (Tabela 6). O integrador utilizado para melhor performance da combustão foi o – INT:4.

Tabela 6. Condições experimentais (MATHIEU; PETERSEN, 2015) usadas para a avaliação da combustão da amônia.

	Frações Molares			
	Razões de Equivalência ϕ			
	0,5	1,0	2,0	
NH_3	0,004	0,005715	0,01143	0,007273
O_2	0,006	0,004285	0,00857	0,002727
Ar	0,99	0,99	0,98	0,99

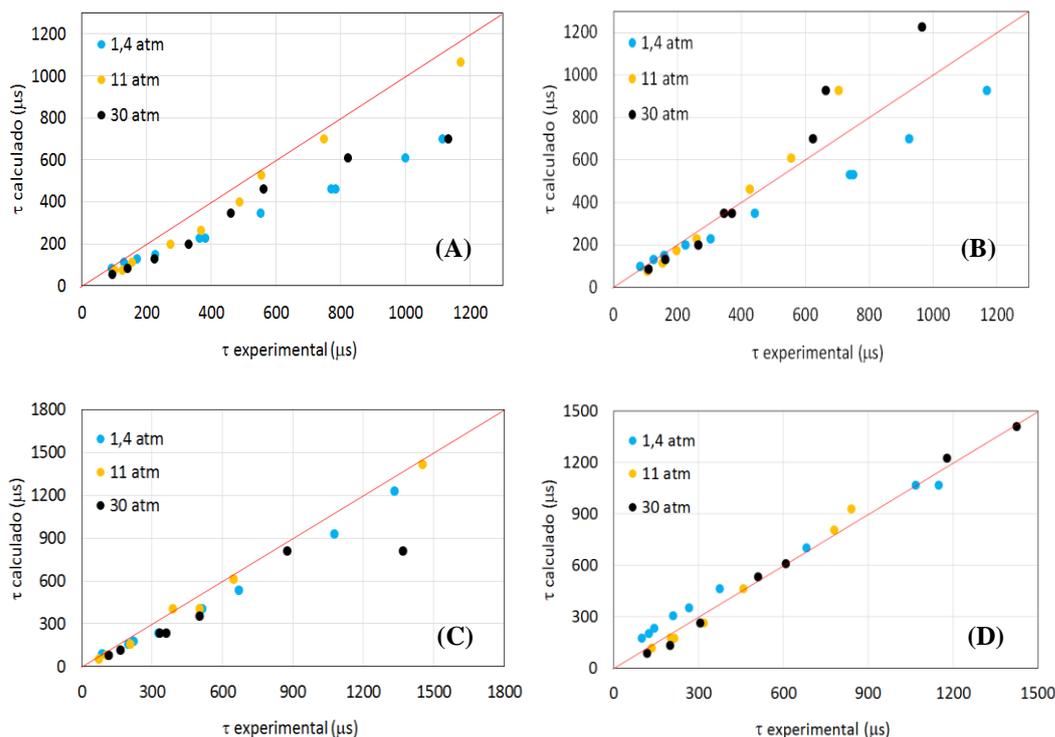


Figura 27. Comparação dos tempos de ignição experimentais, (MATHIEU; PETERSEN, 2015), com os tempos de ignição calculados. (A): 0,004 NH_3 / 0,006 O_2 / 0,99 Ar / $\phi = 0,5$. (B): 0,005715 NH_3 / 0,004285 O_2 / 0,99 Ar / $\phi = 1,0$. (C): 0,01143 NH_3 / 0,00857 O_2 / 0,98 Ar / $\phi = 1,0$. (D): 0,007273 NH_3 / 0,002727 O_2 / 0,99 Ar / $\phi = 2,0$.

Observando-se os gráficos (Figura 27), os tempos de ignição a 1,4 atm parecem apresentar maior sensibilidade à razão de equivalência. Enquanto nas pressões mais altas, os tempos de ignição tem comportamento mais similar, principalmente nas razões 1,0 e 2,0.

Em $\phi = 0,5$ (condição A), todas as pressões apresentaram tempos de ignição mais altos do que os experimentais, sendo o melhor resultado na pressão de 11 atm. Na condição B, $\phi = 1,0$, 11 atm e 30 atm foram os que apresentaram melhores resultados em temperaturas mais altas, porém, o mecanismo não respondeu bem em temperaturas menores. A condição C difere da B pelas concentrações, a concentração de amônia em C é o dobro de B. Como todas as curvas mostraram comportamento melhor que as anteriores, este fator mostra-se relativamente significativo. Apesar dos tempos continuarem mais altos que os experimentais em 1,4 atm, agora, este segue um comportamento linear. Assim como as outras curvas, onde os tempos já começam a se aproximar mais dos valores experimentais, com exceção de um ponto da curva de 30 atm.

Como se pode observar, a última condição foi a mais favorável para os acordos entre os tempos calculados e experimentais retirados de Mathieu. O aumento da razão de equivalência, agora $\phi = 2,0$, permitiu uma aproximação maior entre os tempos para todas as condições de pressão, inclusive a de baixa pressão.

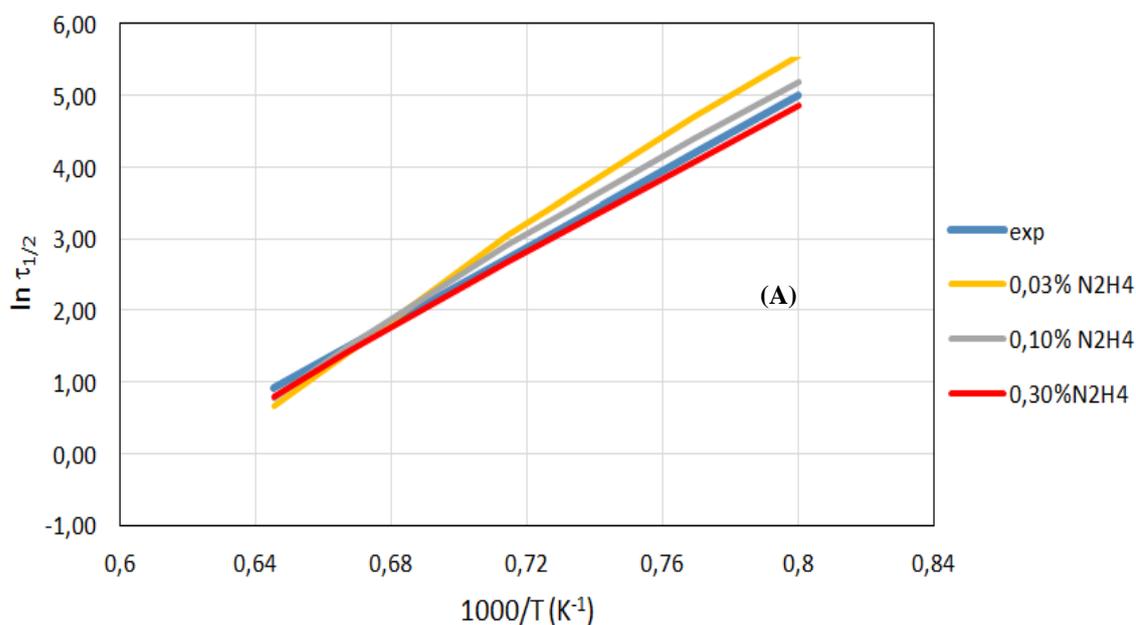
6.4. Avaliação da pirólise da hidrazina

Para esta etapa de validação, utilizaram-se as mesmas condições iniciais (Tabela 7) usadas por Michel e Wagner (1965), em experimentos de pirólise da hidrazina. Integrador: -INT:5.

Tabela 7. Condições aplicadas para a simulação da Pirólise da Hidrazina.

	[M] (mol/cm ³)	% N ₂ H ₄	T (K)
	7,5 x 10 ⁻⁵	0,03%	1250, 1300, 1400, 1500, 1550
A	7,5 x 10 ⁻⁵	0,10%	1250, 1300, 1400, 1500, 1550
	7,5 x 10 ⁻⁵	0,30%	1250, 1300, 1400, 1500, 1550
	2,5 x 10 ⁻⁵	0,03%	1250, 1300, 1400, 1500, 1550
B	2,5 x 10 ⁻⁵	0,10%	1250, 1300, 1400, 1500, 1550
	2,5 x 10 ⁻⁵	0,30%	1250, 1300, 1400, 1500, 1550

Para melhor comparação com os resultados do autor, utilizou-se ln do tempo de meia vida e foram obtidos os seguintes resultados (Figura 28).



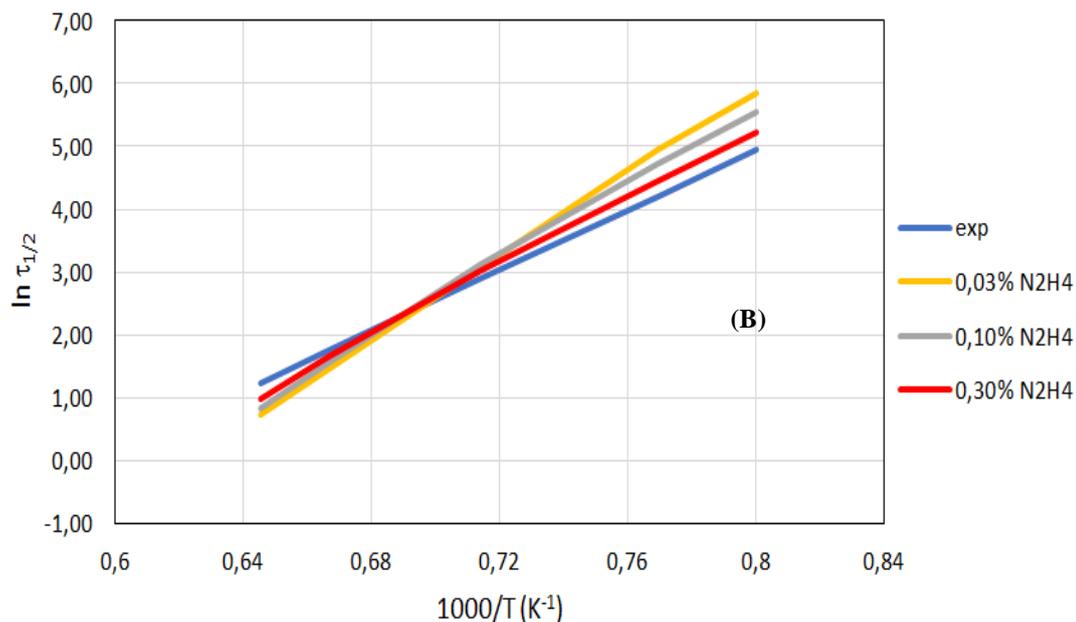


Figura 28. Comparativo de \ln dos tempos de ignição (MICHEL; WAGNER, 1965) em função da temperatura. (A) $7,5 \times 10^{-5}$ e (B) $2,5 \times 10^{-5}$.

Os dois gráficos sugerem bom acordo entre os dados experimentais de Wagner e os dados previstos no modelo. Porém, é fácil observar que na condição A ($7,5 \times 10^{-5}$), essa concordância foi melhor para todas as concentrações de amônia, sendo o maior desvio para a concentração de N_2H_4 0,03% e o menor desvio para N_2H_4 0,30%. Para o gráfico B ($2,5 \times 10^{-5}$), os desvios foram maiores para todas as concentrações, sendo mais significativo para 0,03%.

6.5. Avaliação da ignição da mistura hipergólica N_2H_4/NO_2

A simulação dos tempos de ignição da mistura hipergólica foram realizadas utilizando as mesmas condições iniciais previamente adotadas por Daimon e colaboradores: pressão de 10 atm e temperatura entre 400 e 1200 K (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2013). Integrador: -INT:5. Todos os outros parâmetros foram ajustados de acordo com a Tabela 1.

A linha tracejada (Figura 28) é referente aos tempos de ignição do mecanismo de Ohminami (OHMINAMI et al., 2009), onde pode ser observado que a 800 K o tempo é maior que 10 segundos e que abaixo dessa temperatura não há ignição. As reações adicionadas ao mecanismo de Ohminami por (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2014) foram:

- a. $N_2H_4 + NO_2 \rightleftharpoons N_2H_3 + HONO$
- b. $N_2H_3 + NO_2 \rightleftharpoons N_2H_3NO_2$
- c. $N_2H_3NO_2 \rightleftharpoons N_2H_2 + HONO$

- d. $\text{N}_2\text{H}_3 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_2 + \text{HONO}$
 e. $\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{HONO}$
 f. $\text{NNH} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{HONO}$

O resultado da adição dessas reações ao mecanismo anterior pode ser observado na linha contínua do gráfico abaixo (Figura 29). Os tempos de ignição são muito inferiores comparados ao mecanismo de Ohminami (símbolos verdes), chegando na casa de milissegundos a temperatura de 400 K. A partir deste resultado, é possível concluir que estas reações desempenham um papel importantíssimo na ignição hipergólica em baixas temperaturas.

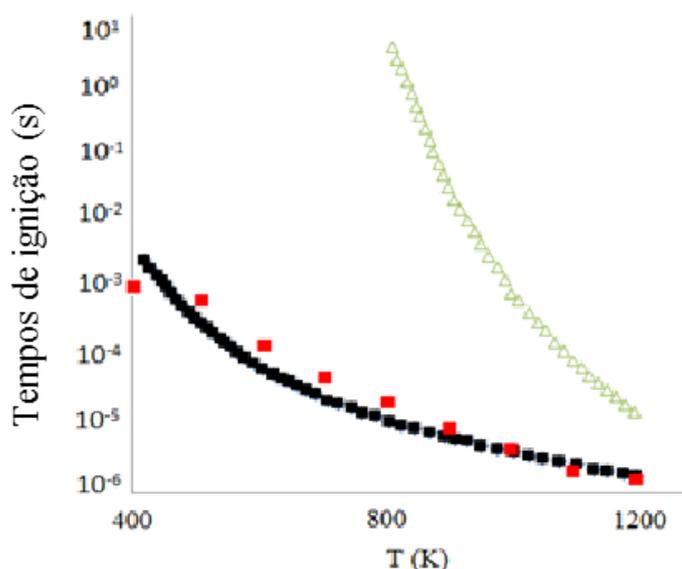


Figura 29. Adaptado de (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2013). Comparação dos tempos de ignição em segundos em função da temperatura (Kelvin): símbolos verdes (OHMINAMI et al., 2009); linha preta contínua (DAIMON; TERASHIMA; KOSHI, 2013); pontos vermelhos (Este trabalho).

Os pontos vermelhos do gráfico, por sua vez, representam os tempos de ignição atingidos com o mecanismo proposto por este trabalho. Nota-se que, apesar de ser um pouco mais lento que o mecanismo de Daimon na faixa de temperatura correspondente a 500-900 K, o mecanismo responde muito bem à ignição hipergólica em baixas temperaturas, chegando a 10⁻³ segundos, a 400K. As reações *b* e *c* não constam neste mecanismo, apenas as reações com seu isômero $\text{N}_2\text{H}_3\text{ONO}$ e as reações dos isômeros de N_2H_2 .

7. CONCLUSÕES

O modelo de combustão da hidrazina baseia-se em uma sequência de reações de abstração de hidrogênio pela espécie NO_2 , onde a reação de iniciação é endotérmica, mas as sequenciais são exotérmicas. O calor liberado é utilizado pra alimentar o sistema novamente. Novas espécies são formadas nestas reações e são rapidamente consumidas pelo sistema. Entre elas, estão amônia, hidrogênio e nitrogênio moleculares, que são os principais produtos formados na decomposição de N_2H_4 . Por este motivo, estes subgrupos foram observados mais atentamente.

Os resultados obtidos mostram que o mecanismo apresentou boa concordância com os dados experimentais nas etapas de validação realizadas em uma ampla faixa de temperatura, principalmente em temperaturas mais baixas, onde se tem menor conhecimento e dados disponíveis. O modelo proposto neste trabalho mostrou-se capaz de abranger tanto o mecanismo de combustão completo de hidrogênio quanto o de amônia, que são muito importantes nas pesquisas de combustão de modo geral.

De acordo com os resultados apresentados, pode-se concluir que o mecanismo proposto neste trabalho tem grande potencial para explicar as reações com seus dados cinéticos e termodinâmicos envolvidas na combustão da Hidrazina. Devido à extensa pesquisa bibliográfica realizada, este modelo encontra-se atualizado e contém as principais discussões levantadas recentemente por diversos autores.

É importante reconhecer a necessidade de dar continuidade a este projeto, visando resultados mais amplos. Portanto, espera-se comparar este modelo com mais referências experimentais, em novas condições de temperatura e pressão. Como próximos passos, também se espera realizar tratamentos estatísticos, para um melhor aproveitamento dos dados e realizar uma etapa de avaliação da combustão da hidrazina.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AEB. **Agência Espacial Brasileira**. Disponível em: <<https://www.gov.br/aeb/pt-br>>.
- AK, M. A. et al. An experimental study on the hypergolic ignition of hydrogen peroxide and ethanolamine. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 395–398, 2011.
- ASCHER, U. M.; PETZOLD, L. R. Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations. **Computer Methods for Ordinary Differential Equations and Differential-Algebraic Equations**, p. 3–305, 1998.
- ATKINSON, R. et al. Evaluated Kinetic, Photochemical and Heterogeneous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V: IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 26, n. 3, p. 521–784, 1997.
- BATONNEAU, Y. et al. Green propulsion: Catalysts for the european FP7 project GRASP. **Topics in Catalysis**, v. 57, n. 6–9, p. 656–667, 2014.
- BECKER, E.; RAHMAN, M. M.; SCHINDLER, R. N. Determination of the Rate Constants for the Gas Phase Reactions of NO₃ with H, OH and HO₂ Radicals at 298 K. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 96, n. 6, p. 776–783, 1992.
- BRENAN, K. E.; CAMPBELL, S. L.; PETZOLD, L. R. **Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential-Algebraic Equations**. [s.l.: s.n.].
- BROWN, P. N.; BYRNE, G. D.; HINDMARSH, A. C. VODE, A VARIABLE-COEFFICIENT ODE SOLVER Prepared for submission to the SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing. **SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing**, v. 31, p. 40–91, 1989.
- CÂMARA, G. Programa Espacial: C & T e Desenvolvimento Industrial. **Conferência Regional De Ciência, Tecnologia e Inovação**, v. 2001, 2001.
- CANCINO, L. R. **Análise de equilíbrio, cinética química da ignição térmica e propagação de chama plana laminar de misturas de hidrocarbonetos leves com ar**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
- CATOIRE, L. et al. Critical reactions for the hydrazine vapor detonations. **Shock Waves**, v. 11, n. 2, p. 97–103, 2001.
- CEREIJO, G. N. **Modelagem simplificada e simulação da combustão de uma partícula de biomassa suspensa em escoamento unidimensional**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2014.
- CHAVES, L. F. R. **Análise Quasi-Dimensional da Combustão em Motores ICE Utilizando a Cinética Química das Reações e Análise Quasi-Dimensional da Combustão em Motores ICE Utilizando a Cinética Química das Reações**. [s.l.] Universidade Federal de Uberlândia, 2017.
- COTA, F. S. **Desenvolvimento de mecanismos cinéticos químicos reduzidos para diferentes misturas de gasolina e etanol**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

- DAIMON, W.; GOTOH, Y.; KIMURA, I. Mechanism of explosion induced by contact of hypergolic liquids. **Journal of Propulsion and Power**, v. 7, n. 6, p. 946–952, 1991.
- DAIMON, W.; TANAKA, M.; KIMURA, I. The mechanisms of explosions induced by contact of hypergolic liquid propellants, hydrazine and nitrogen tetroxide. **Symposium (International) on Combustion**, v. 20, n. 1, p. 2065–2071, 1985.
- DAIMON, Y.; TERASHIMA, H.; KOSHI, M. Origin of hypergolic ignition of N₂H₄/NO₂ mixtures. **Sci. Tech. Energetic Materials**, v. 74, p. 17–22, 2013.
- DAIMON, Y.; TERASHIMA, H.; KOSHI, M. Chemical kinetics of hypergolic ignition in N₂H₄/N₂O₄-NO₂ gas mixtures. **Journal of Propulsion and Power**, v. 30, n. 3, p. 707–716, 2014.
- DAVIDSON, D. F. et al. A pyrolysis mechanism for ammonia. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 22, n. 5, p. 513–535, 1990.
- DAVIS, S. M.; YILMAZ, N. Advances in Hypergolic Propellants: Ignition, Hydrazine, and Hydrogen Peroxide Research. **Advances in Aerospace Engineering**, v. 2014, n. 1, p. 1–9, 2014.
- DEAN, A. M.; BOZZELLI, J. W. Combustion Chemistry of Nitrogen. **Gas-Phase Combustion Chemistry**, p. 125–341, 2000.
- DEWES, M. D. F. **Projetos nacionais de inovação: práticas do setor espacial brasileiro**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- DIAU, E. W. et al. Thermal Reduction. v. 27, p. 867–881, 1995.
- FERGUSON, C. R.; KIRKPATRICK, A. T. **Internal Combustion Engines Applied Thermosciences**. [s.l.] John Wiley & Sons, INC, 2001.
- FERNANDES, F. A. N. et al. Termodinâmica Química. p. 186, 2006.
- GAIOSKI, I. A. **A Cooperação Tecnológica No Âmbito Do Programa Espacial Brasileiro**. [s.l.] Universidade De Brasília, 2012.
- GEHRING, V. M. et al. Die Reaktion von atomarem Wasserstoff mit Hydrazin. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 75, n. 12, p. 1287–1294, 1971.
- GIACOSA, D. **MOTORES ENDOTERMICOS**. 3. ed. [s.l.: s.n.].
- GLARBORG, P. et al. Modeling nitrogen chemistry in combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 67, p. 31–68, 2018.
- GLARBORG, P.; JOHNSON, J. E.; DAM-JOHANSEN, K. Kinetics of homogeneous nitrous oxide decomposition. **Combustion and Flame**, v. 99, n. 3–4, p. 523–532, 1994.
- GLARBORG, P.; MILLER, J. A.; KEE, R. J. Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors. **Combustion and Flame**, v. 65, n. 2, p. 177–202, 1986.
- GLASSMAN, I.; YETTER, R. A. **Combustion**. Fourth ed. [s.l.] Elsevier, 2008.
- GOSWAMI, M. et al. Updated Kinetic Mechanism for NO_x Prediction and Hydrogen Combustion. n. x, p. 1–28, 2008.
- GRAY, P.; LEE, J. C. The Combustion of Gaseous Hydrazine. **Journal of Chemical**

Information and Modeling, v. 53, n. 9, p. 1689–1699, 1954.

GRAY, P.; LEE, J. C.; SPENCER, M. Combustion, flame and explosion of hydrazine and ammonia I-The spontaneous ignition of pure gaseous hydrazine. **Combustion and Flame**, v. 7, n. 1, p. 315–321, 1963.

HANSON, R. K.; SALIMIAN, S. Survey of Rate Constants in the N/H/O System. **Combustion Chemistry**, p. 361–421, 1984.

HAWORTH, N. L.; MACKIE, J. C.; BACSKAY, G. B. An ab initio quantum chemical and kinetic study of the NNH + O reaction potential energy surface: How important is this route to NO in combustion? **Journal of Physical Chemistry A**, v. 107, n. 35, p. 6792–6803, 2003.

HE, Y. et al. Thermal reaction of HNCO with NO₂ at moderate temperatures. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 25, n. 10, p. 845–863, 1993.

HEYWOOD, J. B. Combustion Engine. **Green Energy: An A-to-Z Guide**, 2012.

HOGOBOOM, D.; HAN, Y.; KILIN, D. A Computational Study of the Combustion of Hydrazine with Dinitrogen Tetroxide. **Journal of Nanotoxicology and Nanomedicine**, v. 2, n. 2, p. 12–30, 2017.

IANNI, J. C. **Kintecus Manual**, 2018. Disponível em: <www.kintecus.com>

JAVIER FUERTES CARANDE, F.; FRANCISCO MIGUEL RIBEIRO PROENÇA BRÓJO, D. **Motor Foguete de Combustível Sólido**. [s.l.] Universidade da Beira Interior, 2011.

JOST, A. et al. Detonation and shock-tube studies of hydrazine and nitrous oxide. **Aerospace Research Laboratories**, 1963.

KANNO, N. et al. Computational Study of the Rate Coefficients for the Reactions of NO₂ with CH₃NHNH, CH₃NNH₂, and CH₂NHNH₂. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 28, p. 7659–7667, 2015.

KEESE, D.; MELOF, B.; INGRAM, B. **Hydrogen Peroxide-Based Propulsion and Power Systems**. [s.l.: s.n.].

KONNOV, A. A. Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion. **Combustion and Flame**, v. 152, n. 4, p. 507–528, 2008.

KONNOV, A. A. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism. **Combustion and Flame**, v. 156, n. 11, p. 2093–2105, 2009.

KONNOV, A. A.; DE RUYCK, J. Kinetic modeling of the decomposition and flames of hydrazine. **Combustion and Flame**, v. 124, n. 1–2, p. 106–126, 2001.

LAI, K. Y.; ZHU, R.; LIN, M. C. Why mixtures of hydrazine and dinitrogen tetroxide are hypergolic? **Chemical Physics Letters**, v. 537, p. 33–37, 2012.

LAWYER, B. R. Some Observations on the Combustion of N₂H₄ Droplets. **AIAA Journal**, v. 4, n. 4, p. 659–662, 1966.

LENZ, H. P. **Mixture Formation in Spark-Ignition Engines**. [s.l.: s.n.].

LEVENSPIEL, O. **Ingeniería de Las Reacciones Químicas**. [s.l.: s.n.].

- LI, Q. S.; ZHANG, X. Direct dynamics study on the hydrogen abstraction reactions $N_2H_4 + R \rightarrow N_2H_3 + RH$ ($R = NH_2, CH_3$). **Journal of Chemical Physics**, v. 125, n. 6, 2006.
- LI, R. et al. Chemical mechanism development and reduction for combustion of $NH_3/H_2/CH_4$ mixtures. **Fuel**, v. 257, n. August, p. 116059, 2019.
- LIN, M. C.; HE, Y.; MELIUS, C. F. Theoretical interpretation of the kinetics and mechanisms of the $HNO + HNO$ and $HNO + 2NO$ reactions with a unified model. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 24, n. 5, p. 489–516, 1992.
- LINDER, D. P.; DUAN, X.; PAGE, M. Thermal rate constants for $R + N_2H_2 \rightarrow RH + N_2H$ ($R = H, OH, NH_2$) determined from multireference configuration interaction and variational transition state theory calculations. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 16, p. 6298–6307, 1996.
- LINDSTEDT, R. P.; LOCKWOOD, F. C.; SELIM, M. A. Detailed kinetic modelling of chemistry and temperature effects on ammonia oxidation. **Combustion Science and Technology**, v. 99, n. 4–6, p. 253–276, 1994.
- M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, G. SCALMANI, V. BARONE, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, X. LI, M. CARICATO, A. MARENICH, J. BLOINO, B. G. JANESKO, R. GOMPERTS, B. MENNUCCI, H. P. HRATCHIAN, J. V. ORT, AND D. J. F. **Gaussian 09 Revision A.02** Wallingford CT Gaussian, Inc., , 2016.
- MAAG, H. J.; KLINGENBERG, G. Gun propulsion concepts. Part II: Solid and liquid propellants. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 21, n. 1, p. 1–7, 1996.
- MACHADO, G. DE S. **Avaliação de modelos cinéticos para combustão de etanol e butanol e implicações em química atmosférica**. [s.l.] Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2015.
- MACHADO, G. DE S. et al. Theoretical investigation of the formic acid decomposition kinetics. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 52, n. 3, p. 188–196, 2020.
- MASCHIO, L. J. **Desenvolvimento e otimização de materiais hipergólicos para aplicação em motores foguete**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2017.
- MATHIEU, O.; PETERSEN, E. L. Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NO_x chemistry. **Combustion and Flame**, v. 162, n. 3, p. 554–570, 2015.
- MEBEL, A. M. et al. Theoretical study of reactions of N_2O with NO and OH radicals. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 28, n. 9, p. 693–703, 1996.
- MICHEL, K. W.; WAGNER, H. G. G. The pyrolysis and oxidation of hydrazine behind shock waves. **Symposium (International) on Combustion**, v. 10, n. 1, p. 353–364, 1965.
- MILLER, J. A. et al. Kinetic Modeling of the Oxidation of Ammonia in Flames. **Combustion Science and Technology**, v. 34, n. 1–6, p. 149–176, 1983.
- MILLER, J. A.; BOWMAN, C. T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. **Combustion and Flame**, v. 15, n. 2, p. 287–338, 1989.
- MIYAJIMA, H.; SAKAMOTO, H. Gas phase ignition of hydrazine with nitrogen dioxide. **Combustion Science and Technology**, v. 8, n. 4, p. 199–200, 1973.

NIST. **NIST Chemical Kinetics Database**. Disponível em: <<https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>>.

OHMINAMI, K. et al. Hydrazine and di-nitrogen tetroxide combustion model inside film-cooled bipropellant thruster. **45th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit**, n. August, p. 1–8, 2009.

OKAFOR, E. C. et al. Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH₄–NH₃–air premixed flames. **Combustion and Flame**, v. 187, p. 185–198, 2018.

OLIVEIRA, R. C.; BAUERFELDT, G. F. Implementation of a variational code for the calculation of rate constants and application to barrierless dissociation and radical recombination reactions: CH₃OH = CH₃ + OH. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 112, n. 19, p. 3132–3140, 2012.

OLIVEIRA, V. G.; DE OLIVEIRA, P. H. R.; TOLENTINO, N. M. C. Hydrazine (CAS 302-01-2). **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1570–1578, 2015.

OLM, C. et al. Comparison of the performance of several recent hydrogen combustion mechanisms. **Combustion and Flame**, v. 161, n. 9, p. 2219–2234, 2014.

P., M. J.; TAVARES, M.; BERBERAN E SANTOS, M. N. Estudo da Reacção N₂O₄(g) = 2NO₂(g): Um projecto Laboratorial de Química-Física. v. 4, p. 4–6, 2002.

PAUBEL, E. F. C. **Propulsão e Controle de Veículos Aeroespaciais**. [s.l.: s.n.].

PEDLEY, M. D. et al. Hydrazine Vapor Detonations. p. 45–63, 1988.

PESSANHA, J. E. O.; PORTUGAL, C.; PAZ, A. A. Técnicas de solução de sistemas de equações diferenciais e algébricas: aplicação em sistemas de energia elétrica. **Sba: Controle & Automação Sociedade Brasileira de Automatica**, v. 16, n. 3, p. 359–372, 2005.

RAGHUNATH, P.; LIN, Y. H.; LIN, M. C. Ab initio chemical kinetics for the N₂H₄+NO_x (x=1-3) reactions and related reverse processes. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1046, n. 2, p. 73–80, 2014.

RIBEIRO, M. V. F. **Metodologia de Projeto e Validação de Motores Foguete a Propelente Sólido**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2013.

SALIMIAN, S.; HANSON, R. K.; KRUGER, C. H. Ammonia oxidation in shock-heated NH₃N₂OAr mixtures. **Combustion and Flame**, v. 56, n. 1, p. 83–95, 1984.

SALVADOR, C. A. V.; COSTA, F. S. Desempenho De N₂H₄, Mmh E Udmh Em Câmaras De Combustão De Foguetes. **Aerospace**, v. 23, n. 4, p. 1–8, 2004.

SAWYER, R. F.; GLASSMAN, I. Gas-phase reactions of hydrazine with nitrogen dioxide, nitric oxide, and Oxygen. **Symposium (International) on Combustion**, v. 11, n. 1, p. 861–869, 1967.

SCHMIDT, M. W.; GORDON, M. S. The decomposition of hydrazine in the gas phase and over an iridium catalyst. **Zeitschrift fur Physikalische Chemie**, v. 227, n. 11, p. 1301–1336, 2013.

SHAMSHINA, J. L. et al. Catalytic ignition of ionic liquids for propellant applications. **Chemical Communications**, v. 46, n. 47, p. 8965–8967, 2010.

- SHRESTHA, K. P. et al. Detailed Kinetic Mechanism for the Oxidation of Ammonia Including the Formation and Reduction of Nitrogen Oxides. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 10, p. 10202–10217, 2018.
- SILVA, D. V. A. **Aprimoramento de Métodos Numéricos para a Integração Numérica de Sistemas Algébrico-Diferenciais**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
- STARIK, A. M. et al. Syngas oxidation mechanism. **Combustion, Explosion and Shock Waves**, v. 46, n. 5, p. 491–506, 2010.
- SUTTON, GEORGE, P.; BIBLARZ, O. **Rocket Propulsion Elements**. 7th. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, INC, 2001.
- TANAKA, M.; DAIMON, W.; ITSURO, K. Explosion phenomenon from contact of hypergolic liquids. **Journal of Propulsion and Power**, v. 1, n. 4, p. 314–316, 1985.
- TANI, H. et al. A Numerical Study on Hypergolic Combustion of Hydrazine Sprays in Nitrogen Tetroxide Streams. **Combustion Science and Technology**, v. 190, n. 3, p. 515–533, 2017.
- TIAN, Z. et al. An experimental and kinetic modeling study of premixed NH₃/CH₄/O₂/Ar flames at low pressure. **Combustion and Flame**, v. 156, n. 7, p. 1413–1426, 2009.
- TSANG, W. Chemical Kinetic Data Base for Combustion Chemistry Part V. Propene. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 20, n. 2, p. 221–273, 1991.
- URNS, S. **Introdução à Combustão - Conceitos e aplicações**. [s.l.: s.n.].
- VAGHJANI, G. L. Discharge flow-tube studies of O(3P)+N₂H₄ reaction: The rate coefficient values over the temperature range 252–423 K and the OH(X²Π) product yield at 298 K. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 14, p. 5479–5489, 1996.
- VARGA, T. et al. Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 35, n. 1, p. 589–596, 2015.
- VASQUES, B. B.; SOUZA, L. C. G. DE. **Projeto De Motor Foguete Bipropelente Líquido**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista, 2008.
- VAZ, M. G. J. **Validação de mecanismos cinéticos químicos reduzidos para mistura de gasolina-etanol em um motor de combustão interna**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.
- WESTBROOK, C. K.; PITZ, W. J.; URTIEW, P. A. Chemical Kinetics of Propane Oxidation in Gaseous Detonations. **Progress in Astronautics and Aeronautics**, v. 94, p. 151–174, 1984.
- WILLIAM MÜLLER, M. **Estudo da ignição hipergólica do Peróxido de Hidrogênio concentrado com um combustível cataliticamente promovido**. [s.l.] Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2016.
- ZABETTA, E. C. et al. Kinetic modelling study on the potential of staged combustion in gas turbines for the reduction of nitrogen oxide emissions from biomass IGCC plants. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 43, n. 2, p. 128, 2000.
- ZHEN, X.; WANG, Y.; LIU, D. An overview of the chemical reaction mechanisms for gasoline surrogate fuels. **Applied Thermal Engineering**, v. 124, n. June, p. 1257–1268,

2017.

ZHONG, B. J.; ZHENG, D. A chemical mechanism for ignition and oxidation of multi-component gasoline surrogate fuels. **Fuel**, v. 128, p. 458–466, 2014.