

# Pesquisa Numérica da Composição do Plasma Tecnológico Equilibrado do Tipo ( $H + O + Ar + C + Al$ )

A.P. SPILIMBERGO, V.G. KRIUKOV, R.L. ISKHAKOVA, Departamento de Física, Estatística e Matemática e Mestrado em Modelagem Matemática, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul (UNIJUÍ), Cx.P. 560, 98700-0000 Ijuí, RS, Brasil.

**Resumo.** Neste trabalho desenvolve-se uma pesquisa teórica sobre meios reagentes ionizados aperfeiçoando o modelo de equilíbrio químico de meios reagentes neutros. Foi ampliado o limite superior da temperatura na base de dados, de 6000  $K$  até 20000  $K$ . Foi revelada a importância do nível de precisão se forem usados polinômios de alto grau. As simulações numéricas realizadas para o meio ionizado complexo ( $H + O + C + Ar + Al$ ) revelam que: as espécies tri-moleculares e condensadas são destruídas até a temperatura de 4000  $K$ ; os elétrons começam a ser gerados para temperaturas de 3000  $K$ , por conta da ionização do  $Al$ ; as moléculas e radicais bi-atômicos dissociam-se até temperaturas de 8000 a 9000  $K$ ; a massa molecular apresenta dois nítidos intervalos de redução e o calor específico no equilíbrio apresenta três máximos.

## 1. Introdução

A aplicação do plasma, praticamente iniciada na década de 1960, apresenta uma enorme abrangência, como em fabricação de circuitos integrados, cortes de metais, tratamento de fibras têxteis, soldagem, eliminação de lixo doméstico, industrial ou hospitalar, etc. O conhecimento das diferentes características do meio ionizado é de fundamental importância tanto no diagnóstico dos produtos de combustão, com o objetivo, por exemplo de reduzir a ejeção de poluentes no meio ambiente, como no controle do plasma tecnológico, com o objetivo de minimizar os gastos de energia na sua geração [4].

Para prever as características de meios reagentes neutros e de plasmas é preciso conhecer as dependências da entalpia  $H_q$  e da entropia  $S_q^o$  em função da temperatura  $T$ , para cada uma das espécies indicadas com o subíndice  $q$ . Para temperaturas até 5000  $K$  - apropriados para a combustão - existem bases de dados bem estruturadas, como por exemplo [1] e [3], com as dependências de  $H_q$  e de  $S_q^o$  em forma polinomial, para um grande número de espécies e já há bastante tempo foram elaborados os *softwares* [3] e [6] para cálculos dos sistemas em equilíbrio químico. Mas para temperaturas de existência do plasma (até 20000  $K$  ou mais) estes cálculos são

realizados por códigos específicos e orientados para o meio “átomo + íon” [4] sem o uso dos conceitos:  $H_q$  e  $S_q^o$ . Por isso existem poucas publicações para sistemas reagentes complexos no intervalo de 6000 a 15000  $K$  (quando ao mesmo tempo ocorre a dissociação e a ionização). Mas estas pesquisas poderiam ser realizadas pelos *softwares* [3] e [6] se as propriedades  $H_q$  e  $S_q^o$  fossem ampliadas até 20000  $K$  e apresentadas na forma polinomial.

Assim o objetivo deste trabalho é realizar pesquisas numéricas sobre um meio reagente ionizado “complexo” (plasma espectroscópico), através da aplicação de um modelo de equilíbrio químico [1] ampliando a base de dados até  $T = 20000 K$ .

## 2. Extrapolação das Propriedades para um Amplo Intervalo da Temperatura

O *software* que é utilizado para o cálculo - ADTIJUI [6] - está acoplado a base de dados TTI [1]. Esta base é designada para prever os estados equilibrados no intervalo de temperatura ( $\Delta T_c$ ) de 300  $K$  a  $T_c^f = 5000 K$  ( $T_c^f$  - temperatura no final do intervalo), onde as propriedades termodinâmicas ( $H_q$  e  $S_q^o$ ) são determinadas por:

$$H_q = A_{Iq} + \sum_{v=1}^n a_{vq} x^v, \quad (2.1)$$

$$S_q^o = A_{Sq} + 10^{-3} a_{1q} \ln x + 10^{-3} \sum_{v=2}^n \frac{v}{(v-1)} a_{vq} x^{v-1}, \quad (2.2)$$

onde  $x = T/1000$ ;  $A_{Iq}$ ,  $A_{Sq}$  e  $a_{vq}$  são coeficientes de aproximação para a  $q$ -ésima espécie. Para cada substância gasosa as expressões (2.1) e (2.2) são válidas em todo intervalo  $\Delta T_c$ , com  $n = 7$ . No caso das substâncias condensadas, têm-se as passagens de fases, e para  $H_q$  e  $S_q^o$ , são usadas as mesmas expressões (com  $n = 3$ ), mas válidas nos subintervalos:  $\Delta T_{c1} + \Delta T_{c2} + \dots = \Delta T_c$ .

Para a ampliação do intervalo de aproximação de  $\Delta T_c$  até “ $\Delta T_c + \Delta T_p$ ”, ( $\Delta T_p = T_c^f, \dots, 20000 K$ ) no presente trabalho é utilizada a base EVT [2], onde as propriedades termodinâmicas, com  $x = 10^{-4}T$ , são descritas pelas expressões a seguir

$$H_q = \Delta H_{fq}^o + 10^4 [-2a_{-2q} x^{-1} - a_{-1q} + a_{Lq} x + a_{1q} x^2 + 2a_{2q} x^3 + 3a_{3q} x^4], \quad (2.3)$$

$$S_q^o = -a_{-2q} x^{-2} + a_{Lq} \ln x + a_{0q} + a_{Lq} + 2a_{1q} x + 3a_{2q} x^2 + 4a_{3q} x^3, \quad (2.4)$$

$$C_{pq} = 2a_{-2q} x^{-2} + a_{Lq} + 2a_{1q} x + 6a_{2q} x^2 + 12a_{3q} x^3.$$

Tabela 1: Coeficientes de aproximação para a espécie  $C_2H$

$\Delta T$	$a_{-2}$	$a_{-1}$	$a_0$	$a_L$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
298 - 6000	-0,0004	0,141	284,499	33,039	133,089	-114,671	46,199
6000 - 10000	0,124	1,754	347,644	64,814	-2,695	0,741	-0,109

Nesta base tanto as substâncias gasosas como as condensadas podem ser descritas por mais de um polinômio (exemplo na Tabela 1), e também separadas em dois grupos:

S1) com intervalo de aproximação “ $\Delta T_c + \Delta T_p$ ”, ou seja de 300,...,20000 K;

S2) com intervalo de aproximação  $\Delta T_c$  (com  $T_c^f = 6000, \dots, 10000$  K).

O grupo S1 inclui as substâncias que realmente podem existir no meio reagente no intervalo  $\Delta T_p$ : átomos, íons e algumas substâncias bi-atômicas. O grupo S2 inclui espécies inexistentes neste intervalo (por exemplo:  $C_2N$ ,  $HNO$ ,  $HO_2$ , etc.). Para o grupo S1 é necessário apenas realizar as reaproximações e a técnica de reaproximação (EVT  $\rightarrow$  TTI) foi mostrada em [7] e inclui os seguintes passos:

- para uma substância escolhida, pelas Eqs. (2.3) e (2.4), calculam-se os valores  $H_{qk}$  e  $S_{qk}^o$  em pontos determinados da temperatura, (por exemplo  $T_k = T_o + (T_p^f - T_o)/n^f$ , com  $n^f = 40, \dots, 100$ );

- logo após realizando transformações na escala (J  $\rightarrow$  cal) e deslocando o ponto inicial da temperatura (298 K  $\rightarrow$  293 K), obtém-se os valores  $H_{qk}$  e  $S_{qk}^o$  para a base TTI;

- estes valores são aproximados num intervalo “ $\Delta T_c + \Delta T_p$ ” pelas expressões (2.1) e (2.2), usando o método de Chebyshev [5], obtendo novos coeficientes  $A_I, A_S, a_1, \dots, a_7$ .

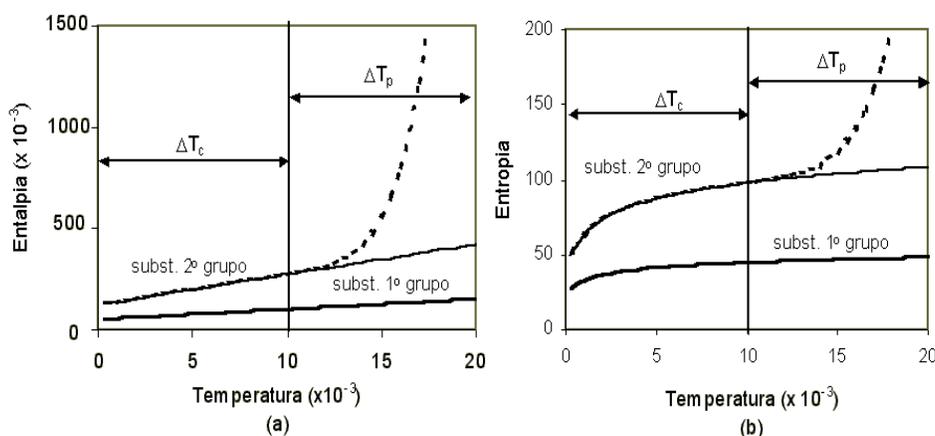


Figura 1: Alterações da  $H_q$  e da  $S_q^o$  para as substâncias  $H$  (S1) e  $C_2H$  (S2)

Para o grupo S2, preliminarmente é necessário determinar valores de  $H_q$  e de  $S_q^o$  no intervalo  $\Delta T_p$ . Esta ampliação não deve possibilitar que sejam geradas substâncias S2 nesse intervalo. A primeira possibilidade para a extrapolação foi utilizar o último polinômio da espécie. Mas os cálculos realizados desta maneira mostraram resultados incorretos (Fig. 1). É visível que para a substância S2, fora do seu intervalo de aproximação,  $H_q$  e  $S_q^o$  apresentam um crescimento brusco (linhas tracejadas). Então durante as simulações uma substância já dissociada no intervalo  $\Delta T_c$ , pode “ressurgir” no intervalo  $\Delta T_p$ , o que é fisicamente impossível.

Como outra possibilidade de extrapolação das substâncias S2, foi considerado o comportamento das espécies do grupo S1 no intervalo  $\Delta T_p$ , (cujo exemplo na Fig. 1 é a substância  $H$ ). É evidente que a sua dependência  $H_q = f(T)$  é quase linear e

que  $S_q^o = f(T)$  é alterada logaritmicamente. Então considerando estas propriedades para o grupo S2 no intervalo  $\Delta T_p$ , pode-se propor as dependências:

$$H_q = \Delta H_{fq}^o + 10^4 [a_{-1q_p} + a_{Lq_p} x] \quad ; \quad C_{pq} = a_{Lq_p} \quad e \quad S_q^o = a_{Lq_p} + a_{0q_p} \ln x,$$

onde  $T = T_{cq}^f, \dots, 20000 \text{ K}$ , com os coeficientes  $a_{-1q_p}$ ,  $a_{Lq_p}$  e  $a_{0q_p}$  determinados pelas expressões a seguir ( $x_{cq}^f = T_{cq}^f / 10^4$ )

$$a_{Lq_p} = C_{pq}(T_{cq}^f),$$

$$a_{-1q_p} = (\Delta H_{fq}^o) / 10^4 + a_{Lq_p} x_{cq}^f,$$

$$a_{0q_p} = S_q^o - a_{Lq_p} \ln x_{cq}^f - a_{Lq_p}.$$

No resultado, na base EVT é formado mais um intervalo da temperatura, que vai de  $T_{cq}^f$  a  $20000 \text{ K}$ , com novos coeficientes  $a_{-2q}$ ,  $a_{-1q}$ ,  $a_{Lq}$ ,  $a_{0q}$ ,  $a_{1q}$ ,  $a_{2q}$  e  $a_{3q}$ . Um exemplo disso, para a espécie  $C_2H$ , está mostrado na Tabela 2 e as dependências  $H_q$  e  $S_q^o$  estão apresentadas na Fig. 1.

Tabela 2: Coeficientes de aproximação para a espécie  $C_2H$  no intervalo “ $\Delta T_c + \Delta T_p$ ”

$\Delta T$	$a_{-2}$	$a_{-1}$	$a_0$	$a_L$	$a_1$	$a_2$	$a_3$
298 - 6000	-0,0004	0,141	284,499	33,039	133,09	-114,67	46,19
6000 - 10000	0,124	1,753	347,644	64,814	-2,69	0,74	-0,11
10000 - 20000	0	1,042	346,417	62,315	0	0	0

É evidente que a reaproximação da forma das Eqs. (2.3) e (2.4), com dois ou três intervalos da temperatura para a forma das Eqs. (2.1) e (2.2) com um único intervalo (base TTI) gera erros de  $H_q$  e  $S_q^o$ , que são expressos a seguir

$$\varepsilon_{Hq}(K) = |H_{q(EVT)} - H_{q(TTI)}| / C_{pq}, \quad (2.5)$$

$$\varepsilon_{Sq}(K) = |(S_{q(EVT)}^o - S_{q(TTI)}^o)T| / C_{pq}. \quad (2.6)$$

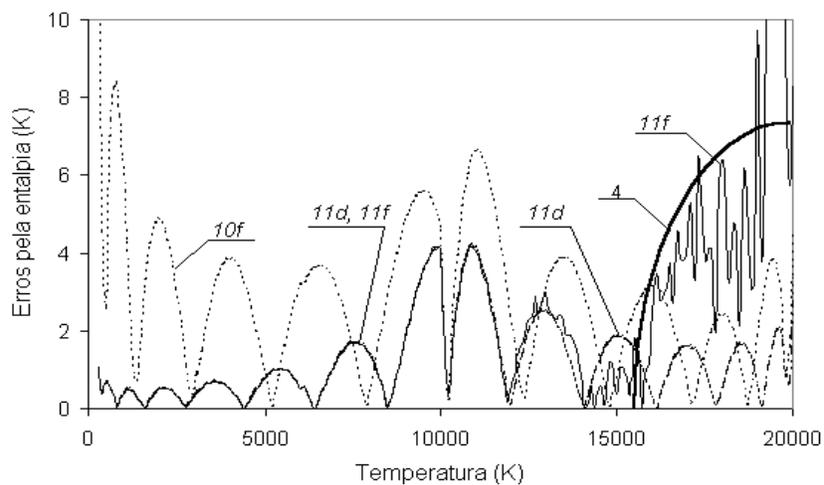
Os erros (2.5) e (2.6) podem ser reduzidos, aumentando o grau do polinômio (de 7 até 12, por exemplo). Alguns resultados destes cálculos estão apresentados na Tabela 3, onde:  $\varepsilon_H$  - erro médio no intervalo;  $\varepsilon_H^{max}$  - erro máximo;  $T_{Hm}$  - temperatura que corresponde ao  $\varepsilon_H^{max}$ . Além disso as variantes de aproximação pelos polinômios de graus de 7 até 11, com precisão ordinária, são designadas por  $7f, \dots, 11f$  e o símbolo “ $d$ ” indica precisão dupla.

Em geral pode-se observar os seguintes momentos para os casos  $7f, \dots, 10f$ :

- os erros médios  $\varepsilon_H$  podem ser tanto pequenos ( $Ar, H^+$ ) como notáveis ( $CO_2, O_2$ );
- os erros máximos  $\varepsilon_H^{max}$  são de três até oito vezes maiores do que os  $\varepsilon_H^m$  e podem atingir até  $20 \text{ K}$ ;
- os valores dos  $\varepsilon_H$  e  $\varepsilon_H^{max}$  diminuem com o aumento do grau do polinômio de duas até três vezes.

Tabela 3: Influência do grau dos polinômios em  $\varepsilon_H$ ,  $\varepsilon_H^{max}$  e  $T_{Hm}$ 

Grau	7f	8f	9f	10f	11f	10d	11d
$\varepsilon_H(Al)$	6,38	5,64	3,39	2,67	2,52	2,63	2,00
$\varepsilon_H^{max}(Al)$	19,7	25,8	10,1	7,95	10,61	8,03	7,1
$T_{Hm}(Al)$	20000	300	10200	300	19500	300	10100
$\varepsilon_H(Ar)$	0,263	0,263	0,121	0,117	0,08	0,118	0,07
$\varepsilon_H^{max}(Ar)$	0,752	0,7	0,427	0,447	0,343	0,45	0,32
$T_{Hm}(Ar)$	300	300	6400	6400	6400	6400	6400
$\varepsilon_H(CO_2)$	4,437	4,31	2,98	2,94	2,16	2,93	1,243
$\varepsilon_H^{max}(CO_2)$	16,52	9,32	20,743	17,86	15,5	17,9	4,217
$T_{Hm}(CO_2)$	20000	11200	300	300	19500	6600	10900
$\varepsilon_H(H^+)$	0,11	0,12	0,197	0,196	0,341	0	0
$\varepsilon_H^{max}(H^+)$	0,48	0,38	0,44	0,45	1,24	0	0
$T_{Hm}(H^+)$	300	300	8400	8400	19200	12500	8500
$\varepsilon_H(O_2)$	3,32	1,62	1,61	1,307	1,618	1,30	1,18
$\varepsilon_H^{max}(O_2)$	13,41	9,92	9,85	9,54	10,08	9,54	10,0
$T_{Hm}(O_2)$	300	6100	6000	6000	6000	6000	6000

Figura 2: Erros no cálculo da entalpia para a espécie  $CO_2$

Mas pode-se verificar que a variante *11f* não é melhor do que as aproximações *10f*. Este efeito é explicado pela Fig. 2, onde estão apresentados os  $\varepsilon_H(T)$  para a espécie  $CO_2$  em diferentes aproximações.

No intervalo  $T = 300, \dots, 12000$  K os erros são menores no caso *11f* do que no caso *10f*. Mas no subintervalo  $12000, \dots, 20000$  K observa-se um “ruído”, causado pelo arredondamento dos termos de alta potência no polinômio *11f*. Para  $CO_2$ ,  $a_{10} = 1,0871 \cdot 10^{-4}$  e  $a_{11} = -9,6597 \cdot 10^{-7}$ , e no fim do subintervalo:  $a_{10} \cdot (x)^{10} \approx 10^{-4}(20)^{10} \approx 10^9$  e  $a_{11}(x)^{11} \approx -10^{-6}(20)^{11} \approx -2 \cdot 10^8$ . Então considerando 6 casas decimais exatas a soma dos últimos termos é  $|a_{10}(x)^{10} + a_{11}(x)^{11}| / 10^6 \approx 100$  cal/mol, o que gera de acordo com (2.5) o erro devido ao arredondamento  $\delta_\varepsilon \approx 100/C_{pq} \approx 100/20 \approx 5$  K, que corresponde principalmente ao nível do “ruído”. Também no cálculo (usando os polinômios de Chebyshev) dos coeficientes  $a_{10}$  e  $a_{11}$  o mesmo arredondamento influi nos seus valores, resultando erros  $\varepsilon_H(T)$  significativos no fim do intervalo (linha 4 na Fig. 2 e espécie  $CO_2$  na Tabela 3). Mas quando a aproximação por polinômio de grau 11 é realizada com precisão dupla (*11d*) o ruído desaparece (Fig. 2) e além disso o erro  $\varepsilon_H^{max}$  diminui de  $\varepsilon_H^{max}(11f) = 15$  K até  $\varepsilon_H^{max}(11d) = 4$  K.

A maioria das substâncias consideradas seguem esta tendência, mas algumas, por exemplo  $O_2$  (com  $\varepsilon_H^{max} \approx 10$  K) revelam a independência do  $\varepsilon_H^{max}$  em relação ao grau polinomial e a precisão do cálculo. Análise posterior deste fato mostrou que os polinômios de  $O_2$ , da base original (EVT), no ponto de sua conexão ( $T = 6000$  K) possuem valores distintos de entalpia, que não pode acontecer para substâncias gasosas. É claro que a aproximação por um único polinômio não pode acompanhar a esta conexão errada. Apesar da falha ser pequena, (20 K) ela pode causar um efeito de “interações infinitas” nos cálculos dos meios reagentes. Portanto a aproximação por um único polinômio das dependências  $H_q = f_q(T)$  apresentadas pelos diferentes polinômios é uma boa alternativa para descobrir falhas nas suas conexões.

### 3. Modelo Matemático

O modelo de equilíbrio químico ampliado para meios ionizados foi desenvolvido em [7] e, é composto pelas equações tradicionais:

$$\ln P_j - \sum_{i=1}^n a_{ij} \ln P_i + \ln K_j = 0, \quad j = 1, \dots, m,$$

$$\ln \left( \sum_{j=1}^m a_{ij} P_j + P_i \right) - \ln M_p - \ln b_{ip} = 0, \quad i = 1, \dots, n,$$

$$\ln \left( \sum_{q=1}^{m+n} P_q \right) - \ln P = 0$$

e a equação da neutralidade da carga:

$$\sum_{j=1}^m a_{ej} P_j + P_e = M_p = 0,$$

onde  $P_i$ ,  $P_j$ ,  $P_q$  e  $P_e$  são as pressões parciais do  $i$ -ésimo átomo, da  $j$ -ésima molécula (radical), da  $q$ -ésima substância e do elétron nos produtos de combustão, respectivamente;  $a_{ij}$  é a quantidade do  $i$ -ésimo átomo na  $j$ -ésima molécula (radical);  $K_j$  são as constantes de dissociação, que são funções das entalpias ( $H_j$ ) e das entropias ( $S_j^o$ );  $b_{ip}$  é a quantidade do  $i$ -ésimo átomo na fórmula condicional do propelente;  $a_{ej} = 0$  para as substâncias neutras;  $a_{ej} = 1$  para íons negativos;  $a_{ej} = -1$  para íons positivos e  $b_{ep} = 0$  pois a carga elétrica do meio reagente é zero.

#### 4. Resultados e Discussões

As simulações numéricas foram realizadas para um plasma espectrópico “ $H + O + C + Ar + Al$ ”, composto por 49% de  $H_2O$ , 49% de  $Ar$ , 1% de  $Al$  e 1% de  $C$ , com  $T = 1000, \dots, 20000 K$ ,  $P = 0,1, \dots, 1 atm$ , levando em conta as substâncias  $H$ ,  $O$ ,  $C$ ,  $Al$ ,  $Ar$ ,  $e$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $CH$ ,  $CH_2$ ,  $HCO$ ,  $C_2H$ ,  $OH^-$ ,  $O^-$ ,  $O_2^-$ ,  $H_2O^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$ ,  $H^+$ ,  $OH^+$ ,  $H^-$ ,  $Al^+$ ,  $C^+$ ,  $Al_2$ ,  $AlO$ ,  $Al_2O_2$ ,  $Al_2O$ ,  $AlH$ ,  $Ar^+$  e  $Al_2O_3^*$ . As propriedades termodinâmicas,  $H_q$  e  $S_q^o$  (base EVT) foram reaproximadas para todas as substâncias, entre as quais 21 foram do grupo S1 e 16 do grupo S2. Os resultados estão apresentados nas figuras de 3 a 6, e pode-se observar que as distribuições para as diferentes pressões são análogas, apenas verificando-se que a dissociação e a ionização, quando  $P = 0,1 atm$ , em comparação com  $P = 1 atm$ , ocorrem para temperaturas mais baixas. Portanto, optou-se por analisar os resultados tomando como referência a  $P = 1 atm$ . Observa-se que as concentrações dos íons negativos são bastante pequenas (com frações molares menores do que  $10^{-8}$ ) em todo intervalo da temperatura e, sendo assim, não são exibidas nas figuras a seguir.

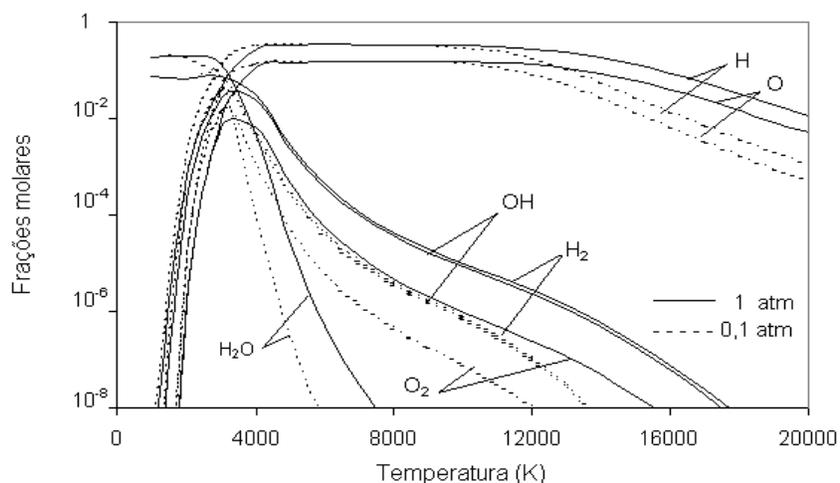


Figura 3: Alteração das frações molares das substâncias do tipo “ $H + O$ ”

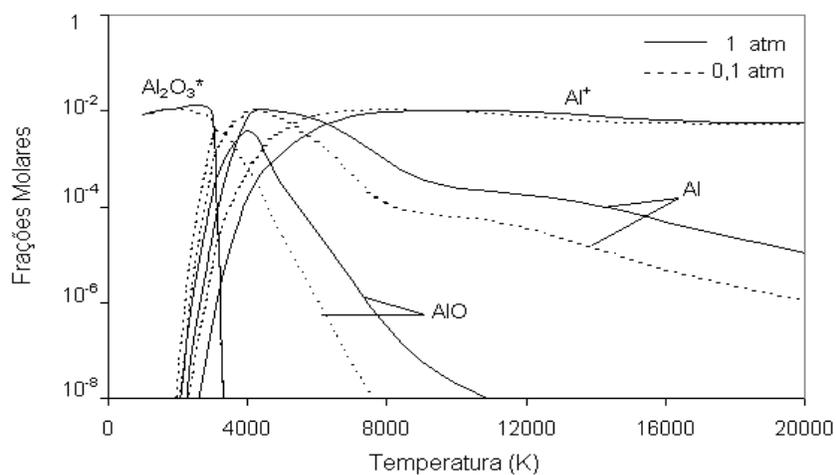


Figura 4: Distribuição das concentrações das espécies  $Al_2O_3^*$ ,  $AlO$ ,  $Al$  e  $Al^+$

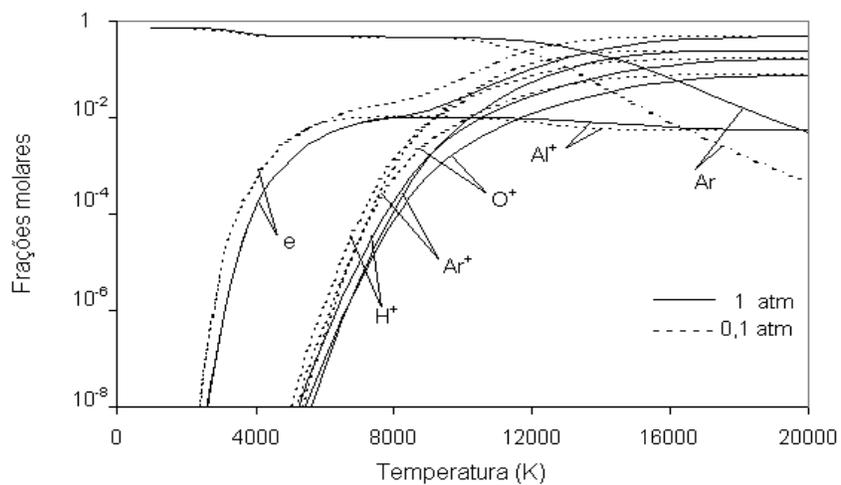


Figura 5: Alteração dos principais íons positivos, elétrons e  $Ar$

Na Figura 3 se observa que para  $T \approx 3000\text{ K}$  as espécies  $H_2O$  e  $H_2$  são predominantes, embora já exista um aumento nas concentrações de  $H$ ,  $O$ ,  $OH$  e  $O_2$ . Para  $T$  entre  $3000\text{ K}$  e  $4000\text{ K}$ ,  $H_2O$  já está praticamente dissociado,  $H_2$  tem sua concentração diminuída,  $O_2$  e  $OH$  apresentam suas concentrações máximas. Na faixa de  $T$  entre  $4000\text{ K}$  e  $6000\text{ K}$  os átomos  $H$  e  $O$  são predominantes, enquanto que as espécies  $H_2$ ,  $O_2$  e  $OH$  apresentam concentrações pequenas. Os átomos  $H$  e  $O$  mantêm-se praticamente constantes para  $6000\text{ K} < T < 12000\text{ K}$ , logo após, de uma forma bastante intensa dissociam-se em elétrons e nos íons  $H^+$  e  $O^+$ .

A Figura 4 mostra que para  $T < 3000\text{ K}$ ,  $Al_2O_3^*$  é predominante, mas depois bruscamente transforma-se em  $AlO$  e  $O_2$ . Para o intervalo  $T = 4000, \dots, 5000\text{ K}$  a espécie  $AlO$  dissocia-se em  $Al$  e  $O$  ( $Al$  atinge sua concentração máxima). Também o íon  $Al^+$  é formado. A partir de  $5000\text{ K}$  a concentração de  $Al$  decresce e  $Al^+$  aumenta. Com o aumento da temperatura começam a ser gerados íons e elétrons.

Na Figura 5 estão apresentadas as evoluções dos principais íons positivos, do  $Ar$  e dos elétrons. Para temperaturas entre  $4000$  e  $7000\text{ K}$  começam a surgir elétrons, devido a formação do íon  $Al^+$ . Para  $7000 < T < 9000\text{ K}$  os elétrons são gerados devido a formação dos íons  $Al^+$ ,  $H^+$ , e para  $T > 9000\text{ K}$  eles aumentam suas concentrações devido a ionização dos átomos  $O$ ,  $H$  e  $Ar$ .

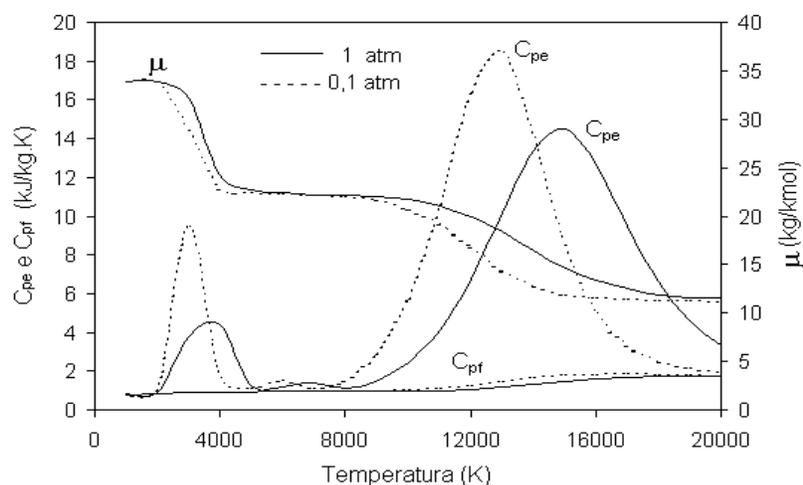


Figura 6: Alterações de  $C_{pe}$ ,  $C_{pf}$  e  $\mu$  em função da  $T$

Na Figura 6 estão mostradas as alterações da massa molecular média ( $\mu$ ), dos calores específicos “equilibrado” ( $C_{pe}$ ) e “congelado” ( $C_{pf}$ ). É visível que  $\mu$  sofre uma brusca alteração no intervalo de  $3000$  a  $4000\text{ K}$ , devido à dissociação de  $H_2O$  e  $H_2$ ; logo após torna-se praticamente constante até  $10000\text{ K}$ , voltando a diminuir em função da ionização;  $C_{pf}$  é praticamente constante em todo intervalo da temperatura mas  $C_{pe}$  apresenta três máximos para as temperaturas de  $4000\text{ K}$  (devido à dissociação do  $H_2O$  e destruição do  $Al_2O_3^*$ );  $7000\text{ K}$  (devido à dissociação do  $CO$  e  $H_2$  e da ionização do  $Al$ ) e  $15000\text{ K}$  (devido à ionização dos átomos  $H$ ,  $O$  e  $C$ ).

## 5. Conclusões

1. O *software* ADTIJUÍ (cálculo dos sistemas em equilíbrio químico) foi adaptado para o cálculo dos meios reagentes ionizados. Também foi elaborada uma técnica de ampliação da base TTI até 20000 K. Foi revelada a importância do uso de precisão dupla na determinação dos coeficientes de aproximação.

2. Foi pesquisado o meio ionizado “ $H+O+C+Ar+Al$ ”, de um plasma espectralístico nos intervalos:  $T = 1000, \dots, 20000$  K e  $P = 0,1 \text{ atm}, \dots, 1 \text{ atm}$ , com reaproximação de 37 espécies. Devido a formação dos íons  $Al^+$  já para  $T \approx 4000$  K começam a ser gerados os elétrons. A espécie condensada  $Al_2O_3^*$  apresenta uma destruição brusca para  $T \approx 4000$  K. O aumento posterior nas concentrações dos elétrons ocorre devido à ionização dos átomos  $H$ ,  $O$  e  $Ar$ .

3. A massa molecular  $\mu$  apresenta duas faixas de “queda”, uma devido à dissociação das espécies  $H_2O$  e  $H_2$  ( $T = 3000 \dots 4000$  K) e outra devido à ionização ( $T = 10000, \dots, 17000$  K); o calor específico  $C_{pe}$  apresenta três máximos (em  $T = 4000$  K;  $T = 7000$  K e  $T = 15000$  K).

**Abstract.** This paper were performed a theoretical research of the ionized reagents media improving the chemical equilibrium model of neutral reacting media. The superior limit of temperature was enlarged in the database, from 6000 K to 20000 K. The importance of the precision level was revealed if polynomials of high degrees are used. The numerical simulations performed for the ionized complex media (“ $H+O+C+N+Al$ ”) reveal that: the tri-molecular and condensed species are destroyed when the temperature 4000 K is reached; the electrons begin to be generated for temperatures of 3000 K, because of  $Al$  ionization; the two-atomic molecules and radicals are dissociated for temperatures of 8000 to 9000; the “molecular” mass presents two clear reduction zones and the specific heat in the equilibrium presents three maximums.

## Referências

- [1] V.S. Alemassov, A. F. Dregalin e A. P. Tishin, “Propriedades Termodinâmicas e Termofísicas dos Produtos de Combustão”, Vol. 1, VINITI, Moscou, 1971.
- [2] V.P. Glushko *et al.* “Guia das Propriedades Termodinâmicas e Termofísicas de Substâncias Individuais”, Nauka, Moscou, 1982.
- [3] S. Gordon e B.J. McBride, “NASA SP273 - Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations”, Washington, 1971.
- [4] H. Lochte e H. Greven, “Plasma Diagnostics”, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1968.
- [5] W.H. Press, B.P. Flannery, S.A. Teukolsky e W.T. Vetterling, “Numerical Recipes in C”, Cambridge University PRESS, New York, 1988.

- [6] A.P. Spilimbergo, C.J. Auth e C.A. Castelli, Carvão + Pedra Calcária: características termodinâmicas dos produtos de combustão, *Tendências em Matemática Aplicada e Computacional*, **2** (2001), 223-232.
- [7] A.P. Spilimbergo, V.G. Kriukov, R.L. Iskhakova e C.J. Auth, Modelo de equilíbrio químico aplicado a meio reagente ionizado complexo, em Proceedings do XXIV CILAMCE, em publicação, 2003.

