

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE MATEMÁTICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATEMÁTICA APLICADA

**Aplicação da Análise Assintótica na  
Verificação de Mecanismos Cinéticos  
Reduzidos**

por

César Bublitz

Dissertação submetida como requisito parcial  
para a obtenção do grau de  
Mestre em Matemática Aplicada

Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli  
Orientador

Porto Alegre, Julho de 2016.

## CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Bublitz, César

Aplicação da Análise Assintótica na Verificação de Mecanismos Cinéticos Reduzidos / César Bublitz.—Porto Alegre: PPGMAp da UFRGS, 2016.

87 p.: il.

Dissertação (mestrado) —Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2016.

Orientador: de Bortoli, Álvaro Luiz

Dissertação: Dinâmica de Fluidos  
Matemática Aplicada, Mecanismos Cinéticos Reduzidos, Autovalores, Análise Assintótica

# Aplicação da Análise Assintótica na Verificação de Mecanismos Cinéticos Reduzidos

por

César Bublitz

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada do Instituto de Matemática da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do grau de

## Mestre em Matemática Aplicada

Linha de Pesquisa: Dinâmica de Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli

Banca examinadora:

Profa. Dra. Airam T. Z. R. Sausen  
DCEEng - UNIJUÍ

Profa. Dra. Adriane P. Petry  
DEMEC - UFRGS

Profa. Dra. Janaina P. Zingano  
DMPA - UFRGS

Dissertação apresentada em  
25 de julho de 2016.

Prof. Dr. Carlos Hoppen  
Coordenador

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização deste trabalho. Em especial:

Ao Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli, pela orientação, pelas aulas, pelo incentivo e pela confiança no meu trabalho.

À minha esposa Madalene Gelati, por estar sempre ao meu lado, dando todo o apoio necessário, por entender os momentos de ausência e por tornar cada dia mais especial que o anterior.

Aos meus pais, pela formação ética e moral que me foi dada.

Ao colega e amigo Michel, por todas as ajudas prestadas desde a graduação.

Aos colegas e amigos da pós-graduação, em particular aos colegas de pesquisa Fábio e Felipe, pelas ajudas e discussões a respeito dos estudos.

A todos os meus professores de matemática, por seus ensinamentos e contribuições.

Ao PPGMAp, pela oportunidade.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

## Sumário

<b>LISTA DE FIGURAS</b> . . . . .	<b>viii</b>
<b>LISTA DE SIGLAS</b> . . . . .	<b>ix</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> . . . . .	<b>x</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> . . . . .	<b>xi</b>
<b>RESUMO</b> . . . . .	<b>xii</b>
<b>ABSTRACT</b> . . . . .	<b>xiii</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	3
1.3 Organização do Trabalho . . . . .	4
<b>2 MECANISMOS CINÉTICOS DE COMBUSTÃO</b> . . . . .	<b>6</b>
2.1 Cinética Química . . . . .	6
2.2 Mecanismos Cinéticos Detalhados . . . . .	8
2.2.1 Hidrogênio . . . . .	8
2.2.2 Metano . . . . .	9
2.2.3 Etanol . . . . .	10
2.2.4 Metanoato de metila e butanoato de metila . . . . .	11

<b>3</b>	<b>TÉCNICAS DE REDUÇÃO DE MECANISMOS CINÉTICOS</b>	<b>13</b>
3.1	Lumping . . . . .	14
3.2	Directed Relation Graph (DRG) . . . . .	16
3.3	Análise de Sensibilidade . . . . .	19
3.4	Hipóteses de Regime Permanente e Equilíbrio Parcial . . . . .	23
3.5	Computational Singular Perturbation (CSP) . . . . .	25
3.6	Intrinsic Low-Dimensional Manifold (ILDm) . . . . .	29
3.7	Reaction-Diffusion Manifold (REDIM) . . . . .	31
3.8	Outras Técnicas de Redução de Mecanismos . . . . .	32
<b>4</b>	<b>ANÁLISE ASSINTÓTICA</b> . . . . .	<b>34</b>
4.1	Princípios Básicos . . . . .	34
4.2	Automatização da Verificação de Mecanismos . . . . .	35
4.2.1	KinAsym . . . . .	36
4.2.2	vKinAsym . . . . .	39
<b>5</b>	<b>MECANISMOS REDUZIDOS OBTIDOS</b> . . . . .	<b>42</b>
5.1	Hidrogênio . . . . .	42
5.2	Metano . . . . .	44
5.3	Etanol . . . . .	48
5.4	Metanoato de Metila . . . . .	52

<b>5.5</b>	<b>Butanoato de Metila</b> . . . . .	<b>57</b>
<b>6</b>	<b>SOLUÇÃO DE UMA CHAMA DE ETANOL</b> . . . . .	<b>66</b>
<b>6.1</b>	<b>Modelo Adotado</b> . . . . .	<b>66</b>
<b>6.2</b>	<b>Método de Diferenças Finitas</b> . . . . .	<b>69</b>
<b>6.3</b>	<b>Solução da Chama Difusiva do Etanol</b> . . . . .	<b>71</b>
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> . . . . .	<b>74</b>
<b>7.1</b>	<b>Conclusões</b> . . . . .	<b>74</b>
<b>7.1.1</b>	<b>Contribuições desta pesquisa</b> . . . . .	<b>75</b>
<b>7.2</b>	<b>Perspectivas</b> . . . . .	<b>75</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> . . . . .	<b>77</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Matriz energética mundial em 2015 [1]. . . . .	1
Figura 2.1	Cadeia principal para a combustão do metano. . . . .	9
Figura 2.2	Cadeia principal para a combustão do etanol. . . . .	10
Figura 2.3	Cadeia principal para a combustão do MB (e do MF). . . . .	12
Figura 3.1	DRG mostrando grau de relacionamento entre as espécies. . . . .	18
Figura 4.1	Fluxograma do algoritmo KinAsym. . . . .	37
Figura 4.2	Fluxograma do algoritmo vKinAsym. . . . .	40
Figura 6.1	Comparação da fração de mistura, ao longo da linha central do queimador, com os dados experimentais de Masri e Gounder [2].	71
Figura 6.2	Frações de massa para $H_2O$ , $CO_2$ , $H_2$ e $CO$ no espaço da fração de mistura para a chama difusiva (jato) de etanol. . . . .	72
Figura 6.3	Comparação das frações molares de $H_2O$ , $CO_2$ , $H_2$ e $CO$ com os dados experimentais de Saxena e Williams [3]. . . . .	73



## LISTA DE SIGLAS

CM	<i>Connectivity Method</i>
CSP	<i>Computational Singular Perturbation</i>
CFD	Dinâmica de fluidos computacional
DFS	<i>Depth First Search</i>
DRG	<i>Directed Relation Graph</i>
DRGASA	<i>Directed Relation Graph Aided Sensitivity Analysis</i>
DRGEP	<i>Directed Relation Graph with Error Propagation</i>
LES	<i>Large-Eddy Simulation</i>
LLNL	<i>Lawrence Livermore National Laboratory</i>
MB	Butanoato de metila ( <i>Methyl butanoate</i> )
MF	Metanoato de metila ( <i>Methyl formate</i> )
ILDMM	<i>Intrinsic Low-Dimensional Manifold</i>
PCA	Análise de componentes principais
PE	Equilíbrio parcial
PEA	Hipótese de equilíbrio parcial
PFA	<i>Path Flux Analysis</i>
QSS	Regime permanente
QSSA	Hipótese de regime permanente
SEM-CM	<i>Simulation Error Minimization Connectivity Method</i>
SEM-PCAF	<i>PCA of Matrix <math>\mathbf{F}</math> with Simulation Error Minimization</i>
SIM	<i>Slow invariant manifold</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_i$	Fator de frequência da reação $i$
$\mathbf{c}$	Vetor das concentrações $c_i$
$Ea_i$	Energia de ativação da reação $i$
$\mathbf{F}$	Matriz de sensibilidade das taxas
$\mathbf{F}(\psi)$	Termo fonte químico (generalização do termo fonte $\mathbf{f}(\mathbf{c})$ )
$h$	Entalpia
$I$	Matriz identidade
$\mathbf{J}$	Matriz jacobiana
$k_i$	Velocidade específica da reação $i$
$M$	Matriz de agrupamento ( <i>lumping</i> )
$n_f$	Número de escalas de tempo rápidas
$n_r$	Número de reações do mecanismo considerado
$n_s$	Número de espécies do mecanismo considerado
$p$	Pressão
$R$	Constante do gás
$\mathbf{S}$	Matriz de sensibilidade do sistema
$S_j$	Fórmula molecular da espécie $j$
$t$	Tempo
$v$	Velocidade
$V$	Variedade invariante
$w_i$	Taxa da reação $i$
$W_j$	Peso molecular da espécie $j$
$w_{S_j}$	Taxa de produção da espécie $j$
$Y_j$	Fração de massa da espécie $j$
$Z$	Fração de mistura
$Z_{st}$	Fração de mistura estequiométrica
$\beta_i$	Expoente da temperatura da reação $i$
$\nu_{ij}$	Coefficiente estequiométrico da espécie $j$ na reação $i$
$\rho$	Densidade
$\tau_n$	Escala de tempo

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1	Mecanismo esqueleto para chamas de metano-ar (unidades: mol, $\text{cm}^3$ , s, K e cal/mol) [4] . . . . .	45
Tabela 5.2	Mecanismo reduzido para chamas de metano. . . . .	47
Tabela 5.3	Mecanismo esqueleto para chamas de etanol (unidades: mol, $\text{cm}^3$ , s, K e cal/mol). . . . .	48
Tabela 5.4	Mecanismo reduzido (10 reações) para o etanol. . . . .	49
Tabela 5.5	Mecanismo Esqueleto do MF (unidades: mol, $\text{cm}^3$ , s, K e cal/mol). . . . .	53
Tabela 5.6	Mecanismo reduzido (14 reações) para o MB. . . . .	57
Tabela 5.7	Reações complementares para o mecanismo esqueleto do MB (unidades: mol, $\text{cm}^3$ , s, K e cal/mol). . . . .	58
Tabela 7.1	Resumo dos resultados . . . . .	75

## RESUMO

Simulações numéricas envolvendo mecanismos cinéticos de combustão detalhados, principalmente quando se tratam da implementação de modelos de CFD (Dinâmica de Fluidos Computacional) 3D, estão associadas a tempos computacionais proibitivos para condições do cenário atual. Isso fica mais evidente se o objetivo é trabalhar com mecanismos que representam a oxidação do biodiesel, os quais podem conter dezenas de milhares de reações elementares entre milhares de espécies. Por isso, a redução de mecanismos cinéticos de combustão tem ganhado bastante atenção nos últimos anos, com o desenvolvimento de diversas técnicas para tal, as quais usam diferentes abordagens matemáticas. Uma das estratégias mais bem-sucedidas, para mecanismos de tamanho pequeno a moderado, que se conhece é a aplicação adequada das hipóteses de regime permanente e equilíbrio parcial, as quais podem ser justificadas pela análise assintótica. Desta forma, neste trabalho é proposta a automatização do processo de análise assintótica usado na verificação de mecanismos cinéticos reduzidos, além de ser feita uma discussão sobre as principais técnicas matemáticas usadas na redução de mecanismos. Os algoritmos KinAsym e vKinAsym são desenvolvidos e implementados em Fortran, e usados na obtenção e verificação de mecanismos cinéticos reduzidos para a combustão do hidrogênio, metano, etanol, metanoato de metila (MF) e butanoato de metila (MB). Os mecanismos reduzidos obtidos contam com, respectivamente, 2, 6, 8, 10 e 14 reações e 4, 9, 14, 11 e 17 espécies. A solução da chama difusiva (jato) do etanol é dada para a validação do mecanismo obtido para ele, aumentando a confiabilidade dos demais mecanismos apresentados.

## ABSTRACT

Numerical simulations involving detailed kinetic mechanisms of combustion, especially in the case of implementation of CFD models (Computational Fluid Dynamics) 3D, are associated with prohibitive computational times for conditions of the current scenario. This is most evident if the goal is to work with mechanisms that represent the biodiesel oxidation, which may contain ten thousands of elementary reactions among thousands of species. Therefore, the reduction of kinetic mechanisms of combustion has gained considerable attention in recent years, with the development of various techniques for this purpose, which use different mathematical approaches. One of the most successful known strategies, for small and moderate size mechanisms, is the appropriate application of the steady-state and partial equilibrium assumptions, which can be justified by asymptotic analysis. Thus, this work proposes the automation of asymptotic analysis process used in the verification of reduced kinetic mechanisms, and discusses the main mathematical techniques used in reducing mechanisms. The algorithms KinAsym and vKinAsym are developed and implemented in Fortran, and used in the obtainment and verification of reduced kinetic mechanisms for the combustion of hydrogen, methane, ethanol, methyl formate (MF) and methyl butanoate (MB). The obtained reduced mechanisms have, respectively, 2, 6, 8, 10 and 14 reactions and 4, 9, 14, 11 e 17 species. The solution of the ethanol jet diffusion flame is given to validate the obtained mechanism for it, increasing the reliability of other mechanisms presented.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação

A energia tem sido um recurso indispensável, principalmente na vida moderna, e a combustão é a tecnologia mais utilizada para a produção de energia útil [1] (veja a Figura 1.1). Por este motivo, pesquisadores têm explorado métodos computacionais para desenvolver sistemas de combustão práticos, especialmente no que diz respeito à redução da emissão de poluentes na atmosfera [5,6]. A modelagem da cinética química tornou-se uma ferramenta importante para interpretar e compreender os fenômenos de combustão [7], conduzindo ao desenvolvimento de vários mecanismos de reações detalhados e reduzidos para diferentes compostos químicos.

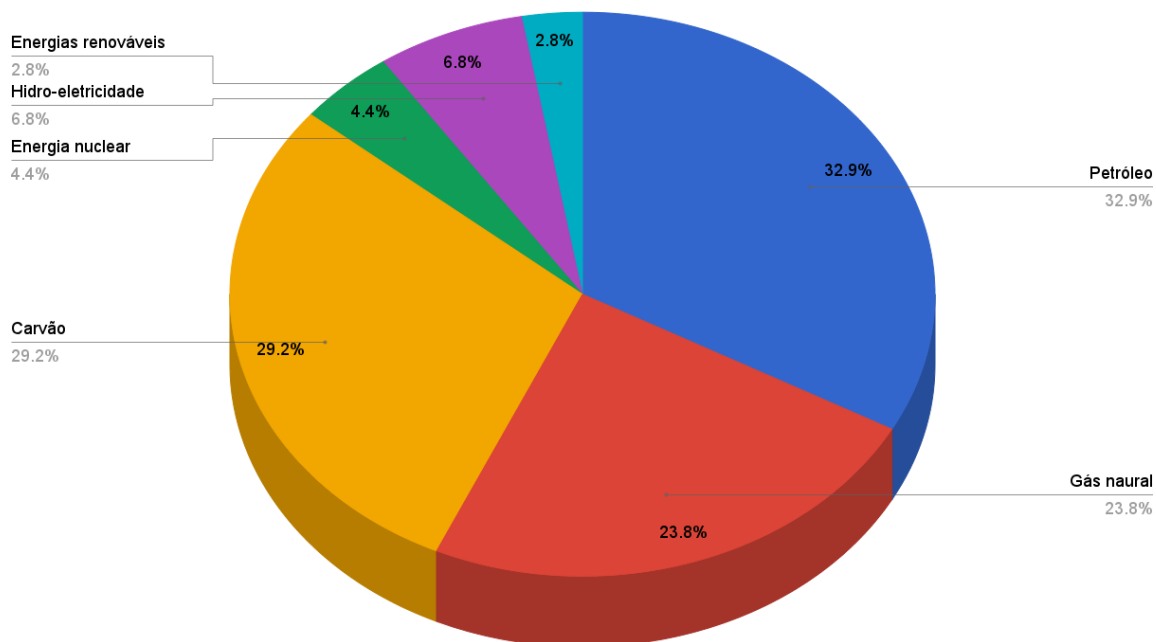


Figura 1.1: Matriz energética mundial em 2015 [1].

As simulações computacionais com mecanismos cinéticos detalhados, os quais podem conter milhares de espécies, são mais complexas devido à existência de radicais altamente reativos, o que induz a significativa rigidez no sistema de equações governantes, devido às diferenças, de várias ordens de magnitude, nas escalas de tempo das taxas de reação entre as espécies. Consequentemente, existe a necessidade de desenvolver, a partir desses mecanismos detalhados, os mecanismos reduzidos correspondentes, com menos variáveis e rigidez moderada, mantendo-se um bom nível de precisão e abrangência (para a aplicação desejada) dos mecanismos cinéticos detalhados [8–10].

Ainda hoje, os combustíveis são predominantemente derivados de recursos minerais, como petróleo e carvão, cuja combustão leva à poluição ambiental, a emissões elevadas de gases do efeito estufa e a problemas com segurança energética [11]. Assim, a alta demanda mundial de energia e as restrições econômicas e ambientais têm conduzido à busca de fontes de energia renováveis, como o biodiesel. Tal combustível é constituído de misturas de ésteres metílicos saturados e insaturados que contêm extensas cadeias de carbono [12, 13], e sua complexidade, aliada ao tamanho de suas moléculas constituintes, implica em um número limitado de estudos diretos da modelagem cinética detalhada.

Como exemplo, existem mecanismos cinéticos de reações detalhados para biocombustíveis (óleo de soja e de canola) nos quais mais de 4800 espécies e 20000 reações estão envolvidas [14, 15]. Estas características geralmente limitam a possibilidade de validação completa dos mecanismos e a sua aplicabilidade direta [16], reforçando assim a necessidade de trabalhar com mecanismos cinéticos reduzidos.

Outra desvantagem dos mecanismos detalhados é a dificuldade de se obter valores precisos das taxas de reação para o grande número de reações elementares que formam um mecanismo completo, sendo que, desta forma, as incertezas

nos valores de cada parâmetro podem fazer com que as incertezas nas predições feitas com um mecanismo completo possam ser maiores do que as obtidas com mecanismos reduzidos [17]. Além disso, problemas que envolvem escoamentos reativos requerem o manuseio das equações de Navier-Stokes reativas, as quais são acopladas com as equações relativas às reações químicas e altamente não lineares [18, 19].

Desta forma, computacionalmente falando, torna-se apropriado trabalhar com mecanismos cinéticos reduzidos e uma abordagem matemática sobre o assunto pode auxiliar e/ou tornar mais eficiente tal tarefa. Várias propostas teóricas foram elaboradas e, aos poucos, vêm sendo aplicadas para a redução de mecanismos cinéticos.

O método mais largamente utilizado para a redução de mecanismos, e talvez com resultados mais convincentes, é a hipótese de regime permanente (QSSA). Esta, assim como a hipótese de equilíbrio parcial (PEA), pode ser justificada através da análise assintótica. No entanto, dada a complexidade e o tamanho que alguns mecanismos podem apresentar, pode existir a necessidade de se combinar tal técnica com diferentes ferramentas matemáticas formais.

## 1.2 Objetivos

Dada a importância da redução de mecanismos cinéticos de combustão, este trabalho tem como objetivo inicial apresentar as principais técnicas matemáticas já desenvolvidas para tal fim. Considerações importantes e comparações a respeito de estratégias como Directed Relation Graph (DRG), análise de sensibilidade, Computational Singular Perturbation (CSP), entre outras, devem ser feitas de acordo com o conteúdo apresentado na literatura.

Nos últimos anos, um grande número de artigos e demais trabalhos, onde é utilizada a análise assintótica na verificação de mecanismos reduzidos, tem



sido produzido [4, 7, 8, 19–23]. De frente a isso, o objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de ferramentas, usando Fortran, que automatizem este processo de verificação. Com tais ferramentas, mecanismos cinéticos reduzidos para chamadas de hidrogênio, metano, etanol, metanoato de metila e butanoato de metila serão obtidos.

### 1.3 Organização do Trabalho

Este trabalho está dividido em sete capítulos. No primeiro capítulo são apresentadas as motivações que conduziram ao desenvolvimento do mesmo, assim como seus objetivos. Em seguida, no segundo capítulo, são dadas informações matemáticas básicas (necessárias ao longo dos demais capítulos) sobre cinética química e são feitas considerações a respeito dos mecanismos que serão reduzidos.

O terceiro capítulo aborda diversas técnicas matemáticas que vêm sendo utilizadas na redução de mecanismos cinéticos, desde estratégias apropriadas para a obtenção de mecanismos esqueletos, até abordagens direcionadas ao alcance de um nível maior de redução. Tais técnicas, como será apresentado, envolvem diferentes tópicos matemáticos, como a determinação de autovalores e autovetores e o uso de grafos e, entre elas, estão as hipóteses de regime permanente e equilíbrio parcial, as quais são justificadas pela análise assintótica.

No quarto capítulo é discutida a utilização da análise assintótica na verificação de mecanismos cinéticos reduzidos, assim como a sua automatização a partir de algoritmos produzidos em Fortran. O capítulo seguinte apresenta os mecanismos reduzidos obtidos, assim como a análise assintótica referente aos mesmos. Entre os resultados obtidos está o mecanismo reduzido para chamadas de etanol, o qual é usado na obtenção da solução da chama difusiva do etanol no sexto capítulo. No

último capítulo são feitas considerações finais que incluem perspectivas de trabalhos futuros.

## 2 MECANISMOS CINÉTICOS DE COMBUSTÃO

A geração de mecanismos cinéticos é uma tarefa complexa, pois envolve a definição das estequiometrias para cada uma das reações e também o fornecimento de valores para todos os parâmetros cinéticos e termodinâmicos [24]. Tal construção é baseada em experimentos, mas a complexidade que a combustão de certos combustíveis pode apresentar (envolver milhares de espécies, por exemplo) faz com que essa tarefa seja praticamente impossível de realizar manualmente. Assim, são utilizadas técnicas matemáticas e ferramentas computacionais avançadas, as quais são fundamentadas na teoria e em protocolos científicos e possibilitam a geração automática dos mecanismos.

É importante observar que embora o termo "mecanismo completo" (ou detalhado) sugira que tais modelos incluam todas as espécies presentes no reator e todas as reações significativas, isso não é verdade, assim como não é verdade que mecanismos completos são universalmente aplicáveis [25]. Estes mecanismos são construídos de forma a reproduzir perfis ou características experimentais, como concentração, temperatura ou tempo de ignição, tendo então um domínio de aplicabilidade. O que acontece quando se trabalha com mecanismos cinéticos reduzidos é a redução deste domínio.

### 2.1 Cinética Química

De acordo com Turns [26] e Kuo [27], um passo de uma reação química  $i$  pode ser representado pela equação estequiométrica

$$\sum_{j=1}^{n_s} \nu'_{ij} S_j = \sum_{j=1}^{n_s} \nu''_{ij} S_j, \quad (2.1)$$

onde  $\nu'_{ij}$  são os coeficientes estequiométricos dos reagentes,  $\nu''_{ij}$  são os coeficientes estequiométricos dos produtos,  $S_j$  é fórmula molecular da  $j$ -ésima espécie química e  $n_s$  é o número total de espécies envolvidas. Para um conjunto de  $n_r$  reações elementares, a taxa de produção  $w_{S_j} = dS_j/dt$  de  $S_j$  é

$$w_{S_j} = \sum_{i=1}^{n_r} (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) w_i, \quad (2.2)$$

onde  $w_i$  é a taxa da reação  $i$  dada por

$$w_i = k_{fi} \prod_{j=1}^{n_s} [S_j]^{\nu'_{ij}} - k_{ri} \prod_{j=1}^{n_s} [S_j]^{\nu''_{ij}}, \quad (2.3)$$

com  $[S_j] = c_j$  representando a concentração da espécie  $j$  e  $k_{fi}$  e  $k_{ri}$  as velocidades específicas da reação  $i$  direta e reversa, respectivamente.

Assim, as equações diferenciais da cinética química podem ser escritas como

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{k}), \quad \text{com } \mathbf{c}(0) = \mathbf{c}_0, \quad (2.4)$$

onde  $\mathbf{c}(t)$  é o vetor das concentrações e  $\mathbf{k}$  é o vetor no qual cada componente é a velocidade específica

$$k_i = A_i T^{\beta_i} e^{-Ea_i/(RT)} \quad (2.5)$$

da reação  $i$  [25, 27–29], sendo  $T$  a temperatura,  $R$  a constante do gás e, para uma reação  $i$ ,  $A_i$  o fator de frequência,  $\beta_i$  o expoente da temperatura,  $Ea_i$  a energia de ativação.

A equação (2.4) representa um sistema de EDO's (equações diferenciais ordinárias) não-linear (quase sempre) cujo lado direito pode ser calculado a partir das taxas de reação, as quais geralmente possuem diferentes (cerca de 10-25) ordens de magnitude [24], o que indica que o sistema é rígido e, portanto, difícil de resolver computacionalmente (conduz a matrizes mal condicionadas). O número de equações no sistema de EDO's é igual ao número de espécies do mecanismo detalhado e o

acoplamento de tais equações, que pode ser percebido pelas equações apresentadas nesta seção, faz com que elas devam ser resolvidas simultaneamente.

## 2.2 Mecanismos Cinéticos Detalhados

No Capítulo 5 deste trabalho será apresentada a análise assintótica referente a mecanismos reduzidos para cinco combustíveis. Portanto é importante saber algumas informações básicas sobre os mesmos e sobre seus mecanismos cinéticos.

### 2.2.1 Hidrogênio

O hidrogênio ( $H_2$ ) é o elemento mais abundante no universo [30]. O biohidrogênio é considerado um substituto para combustíveis fósseis e combustíveis líquidos, e pode ser produzido a partir de matérias-primas renováveis [11, 31]. Ele é usado em muitas indústrias como matéria-prima química, especialmente na produção de fertilizantes, e também para a produção de corantes, fármacos e plásticos. Também é utilizado no processamento de óleos e gorduras, como combustível para a soldagem, para produzir gasolina a partir do carvão e para produzir metanol, além de, na sua forma líquida, ser um combustível poderoso para foguetes, quando em combinação com oxigênio líquido [30].

O combustível hidrogênio é considerado uma fonte ideal de energia, pois sua combustão gera principalmente vapor de água, praticamente não emitindo poluentes [22]. Além disso, o gás hidrogênio tem propriedades que o tornam adequado como combustível para motores de combustão interna em automóveis [11]. Porém, o problema está no recolhimento dessa energia essencialmente livre e, principalmente, no seu armazenamento [30].

O mecanismo detalhado do hidrogênio é composto de 20 reações elementares entre oito espécies reativas. Peters [4] obteve o mecanismo esqueleto dado pelas oito primeiras reações da Tabela 5.1, o qual é utilizado para a obtenção de um mecanismo reduzido de duas etapas envolvendo quatro espécies para chamadas do hidrogênio.

### 2.2.2 Metano

O metano ( $CH_4$ ) é o hidrocarboneto mais simples, está presente em grandes quantidades na atmosfera, terra e oceanos e é o principal constituinte do gás natural. A sua abundância o torna um combustível interessante, mas como ele se encontra no estado gasoso em condições normais de temperatura e pressão, o seu recolhimento e o seu armazenamento também implicam em desafios. Entretanto, assim como o etanol, metanol, biodiesel e hidrogênio, o metano pode ser produzido a partir da biomassa [11,32].

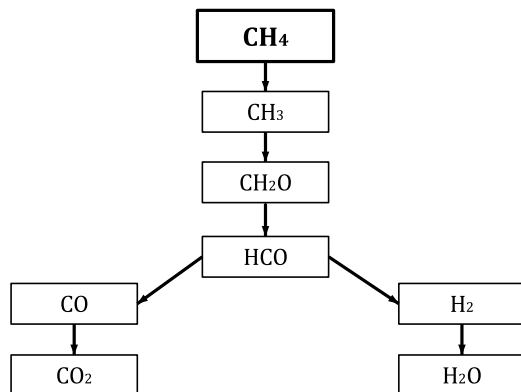


Figura 2.1: Cadeia principal para a combustão do metano.

O mecanismo detalhado para chamadas do metano consiste de cerca de 300 reações elementares entre 50 espécies. Como apresentado no trabalho de Bublitz e De Bortoli [33], um mecanismo de seis etapas envolvendo nove espécies é obtido a

partir do mecanismo esqueleto apresentado por Peters [4], o qual tem 25 reações e 15 espécies.

### 2.2.3 Etanol

O etanol ( $C_2H_5OH$ ) é uma das maiores apostas dos pesquisadores com relação à produção de combustíveis que agridem menos o meio ambiente, ganhando espaço no mercado internacional como combustível renovável [11]. Ele é derivado, principalmente, da fermentação da cana-de-açúcar, mas pode ser obtido a partir do milho e outros grãos.

O Brasil tem desempenhado um papel chave na implementação do bio-etanol como uma alternativa à gasolina [34]. No país, o etanol substituiu cerca de 50% do consumo da gasolina e, no período de 1975/1976 a 2012/2013, sua produção aumentou de 0,6 para 24 bilhões de litros [35].

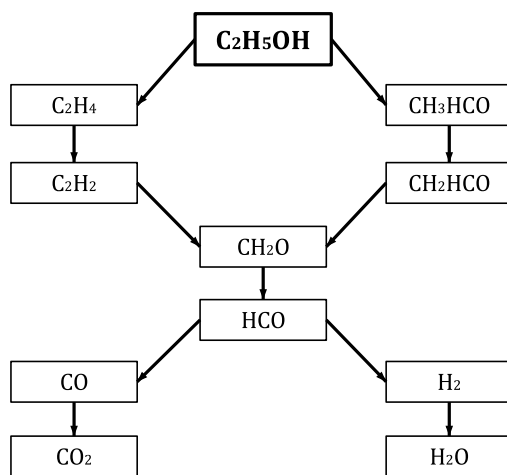


Figura 2.2: Cadeia principal para a combustão do etanol.

Marinov [36] apresentou um mecanismo detalhado para o etanol consistindo de 377 reações elementares entre 56 espécies. Partindo de tal mecanismo e usando as técnicas DRG e análise de sensibilidade, Minuzzi *et al.* [37] obtiveram um mecanismo esqueleto de 26 reações e 24 espécies. O uso das hipóteses de regime

permanente e equilíbrio parcial conduz a mecanismos reduzidos, como o que será apresentado no Capítulo 5.

#### 2.2.4 Metanoato de metila e butanoato de metila

Assim como a gasolina pode ser substituída pelo etanol, o diesel pode ser substituído pelo biodiesel (ésteres (m)etílicos) obtido a partir de óleos vegetais. Atualmente, o biodiesel é produzido, principalmente, a partir dos óleos de canola e de soja, e é obtido pela reação do (m)etanol com estes óleos vegetais, em um processo chamado de transesterificação [11].

Devido à complexidade do estudo dos mecanismos para os componentes do biodiesel, investigações da cinética de espécies moleculares menores, denominadas combustíveis substitutos (*surrogates*), cuja combustão pode se comportar cineticamente semelhante aos constituintes reais do biodiesel, têm predominado [38]. Conseqüentemente, a cinética de oxidação de vários ésteres diferentes, como o metanoato de metila (MF - *methyl formate*) e o butanoato de metila (MB - *methyl butanoate*) tem sido estudada, o que é extremamente importante para a construção de modelos cinéticos de confiança para os constituintes do biodiesel.

O MF ( $CH_3OCHO$ ) é o éster metílico mais simples e seu modelo cinético detalhado, juntamente com o mecanismo do MB ( $C_5H_{10}O_2$ ), fornece uma primeira diretriz da cinética para a construção de mecanismos de pequenos e grandes ésteres [16]. Tais mecanismos são apresentados nos trabalhos de Fisher *et al.* [12] e Westbrook *et al.* [39], dentre outros. O mecanismo completo do MF possui cerca de 950 reações entre 176 espécies, enquanto o do MB tem aproximadamente 1219 reações e 264 espécies.

Com base nos mecanismos detalhados dados por Fisher *et al.* [12], disponíveis no site do LLNL (*Lawrence Livermore National Laboratory*), foram desen-



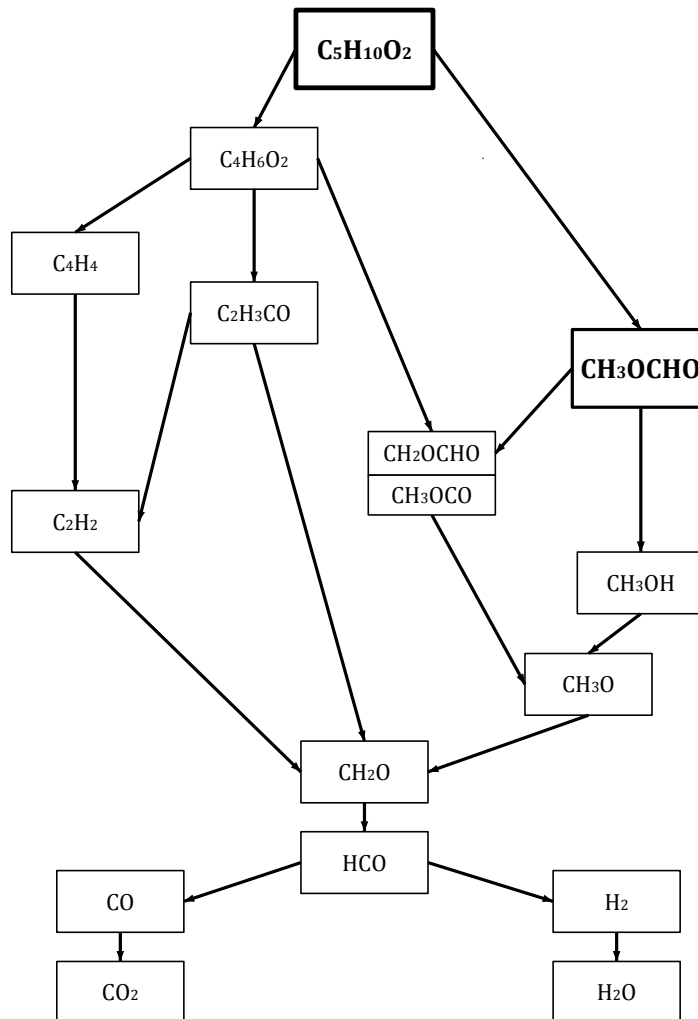


Figura 2.3: Cadeia principal para a combustão do MB (e do MF).

envolvidos os mecanismos esqueletos para o MF e o MB apresentados no Capítulo 5. Para tal, entre outras técnicas aplicadas, o DRG foi usado [40], e a hipótese de equilíbrio parcial foi aplicada em algumas reações. O algoritmo de *Dijkstra* [41] foi implementado para determinar a cadeia principal de cada combustível.

### 3 TÉCNICAS DE REDUÇÃO DE MECANISMOS CINÉTICOS

Como citado anteriormente, a complexidade e o tamanho que alguns mecanismos de reação podem assumir, especialmente no caso dos componentes do biodiesel, tornam fundamental o desenvolvimento de modelos de combustão reduzidos. Além disso, existem mais duas razões para se usar mecanismos reduzidos: o entendimento físico e a rigidez do sistema de equações resultante, esta caracterizada pela grande disparidade nas escalas de tempo [42]. Assim, o estudo de mecanismos reduzidos provavelmente ainda irá continuar, mesmo depois que o avanço computacional permitir o estudo de mecanismos completos. Primeiramente focado na redução do tempo computacional envolvido, o estudo de mecanismos cinéticos reduzidos continuará a ter o seu mérito em destacar características específicas dentro de modelos abrangentes [26].

Turányi [43] afirmou que existem três tipos de espécies em um mecanismo: as espécies importantes (ou alvo), são aquelas cuja reprodução precisa dos perfis de concentração segue diretamente do objetivo da investigação; as espécies necessárias são aquelas cujas concentrações precisas são exigidas para que se obtenham as concentrações das espécies importantes; e as espécies redundantes são as que podem ser eliminadas do mecanismo sem consequências significativas para a aplicação desejada.

Neste sentido, existem duas categorias principais de técnicas de redução para mecanismos cinéticos de reação: a análise das escalas de tempo e a geração de mecanismos esqueletos [44]. A primeira é usada como um estágio final de redução, e visa reduzir a rigidez (*stiffness*) do sistema de equações, enquanto a segunda busca a eliminação de algumas reações de acordo com o grau de acoplamento das espécies ou da sensibilidade das variáveis do sistema em relação aos parâmetros.

Diversas estratégias vêm sendo desenvolvidas e aplicadas na obtenção de mecanismos reduzidos para diferentes compostos. Como será mostrado neste capítulo, as mesmas envolvem conceitos matemáticos variados, mas várias destas técnicas usam a análise de autovalores e autovetores. Golub e Van Loan [45] e Datta [46] apresentam modelos de algoritmos para a determinação de autovalores e autovetores, destacando que tal tarefa computacional é mais bem-sucedida (e praticável) com o uso do método da Iteração QR.

O presente capítulo irá discutir sobre as técnicas matemáticas mais usadas até então, além de apresentar as hipóteses de regime permanente e de equilíbrio parcial, as quais são a base da análise assintótica aplicada na verificação de mecanismos reduzidos.

### 3.1 Lumping

A técnica *lumping* (agrupamento em tradução literal) é baseada na formação de pseudo-espécies através do agrupamento de espécies do mecanismo. Cada pseudo-espécie é definida, então, como uma combinação linear das espécies agrupadas. As principais questões desta estratégia são: (i) determinar quais espécies devem ser agrupadas; (ii) medir a contribuição das espécies selecionadas para as novas espécies; e (iii) estimar os parâmetros cinéticos para as pseudo-espécies [24,47].

Com mais formalidade matemática, Wei e Kuo [48,49] propuseram uma abordagem do *lumping* para sistemas monomoleculares e, em seguida, Li e Rabitz [50,51] fizeram o mesmo para qualquer sistema de reações. O *lumping* exato é uma técnica puramente matemática e consiste na redução de um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's), como dado em (2.4), a partir de uma matriz de posto completo  $M$  que projeta o sistema dado em um sistema menor, ou seja,

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{c}) \Rightarrow \frac{d\hat{\mathbf{c}}}{dt} = M \frac{d\mathbf{c}}{dt} = M\mathbf{f}(\mathbf{c}) = \hat{\mathbf{f}}(\hat{\mathbf{c}}). \quad (3.1)$$

Diferenciando o sistema de EDO's (2.4) em relação à  $k_i$  resulta em [24, 25, 29]

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial k_i} \right) = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{c}} \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial k_i} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial k_i} = \mathbf{J}(t) \cdot \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial k_i} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial k_i}, \quad (3.2)$$

onde  $\mathbf{J}$  é a matriz jacobiana associada ao sistema.

Como geralmente os mecanismos cinéticos de combustão são representados por sistemas não lineares, monta-se a matriz  $P = \sum_{j=0}^{n_s} P_j$ , a partir da decomposição

$$\mathbf{J}^T(\mathbf{c}) = P_0 + \sum_{j=1}^{n_s} [a_j(\mathbf{c}) \cdot P_j], \quad (3.3)$$

a qual é muitas vezes simplificada como

$$\mathbf{J}^T(\mathbf{c}) = P_0 + \sum_{j=1}^{n_s} [c_j P_j]. \quad (3.4)$$

Uma parte dos autovetores (ou combinações lineares deles) de  $P$  irá compor as linhas da matriz de *lumping*  $M$ , sendo que a quantidade de vetores utilizados determina o tamanho do mecanismo reduzido.

A tarefa no *lumping* é, considerando todos os subespaços possíveis de serem formados a partir dos autovetores, determinar os subespaços invariantes sob  $\mathbf{J}^T(\mathbf{c})$ , encontrando-se para tal os subespaços que são simultaneamente invariantes sob todas as  $P_j$ 's. Esta é a forma mais simples de encontrar as matrizes de *lumping*  $M$  e o sistema que descreve as pseudo-espécies (espécies agrupadas) é dado por

$$\frac{d\widehat{\mathbf{c}}}{dt} = M\mathbf{f}(\overline{M}\widehat{\mathbf{c}}), \quad (3.5)$$

onde  $\overline{M}$  é uma pseudo-inversa qualquer de  $M$  satisfazendo  $M\overline{M} = I$ .

Existe outra abordagem para se encontrar as matrizes de *lumping* e, quando a matriz  $P$  não é diagonalizável, podem ser considerados também os autovetores generalizados da mesma. Ao leitor interessado em detalhes e demonstrações referentes ao *lumping* exato (ou aproximado) é indicado seguir as bibliografias [48, 49, 51] e, principalmente, a de Li e Rabitz [50].

Entretanto, as restrições matemáticas, impostas pela abordagem do *lumping* exato apresentada, podem ser muito rigorosas ao se levar em conta os mecanismos cinéticos de combustão. Outra questão é a infinidade de possibilidades para as matrizes  $M$  e  $\overline{M}$ . Uma alternativa para esta última situação, denominada *lumping* linear, é restringir a 0 e 1 as entradas da matriz  $M$ , de modo que as novas espécies sempre têm concentrações dadas pela soma das concentrações das espécies agrupadas.

Para se evitar restrições matemáticas muito rigorosas, em métodos de *lumping* aplicados a problemas de cinética química é efetuado o agrupamento de espécies com composição, funcionalidades ou história evolutiva similares [52]. Entretanto esta estratégia requer um maior conhecimento químico sobre o problema.

De forma a se evitar estes dois impasses, técnicas de *lumping* alternativas estão disponíveis na literatura, como as apresentadas em Huang *et al.* [47] ou Whitehouse *et al.* [53]. Na última, é proposta uma forma de encontrar pseudo-inversas de  $M$  usando-se informações relacionadas às escalas de tempo do sistema.

Recentemente, o *lumping* vem sendo empregado, em mecanismos de grande porte, para o agrupamento de isômeros e, como cada nova variável é simplesmente a soma das concentrações das espécies originais, esta tática é dita representar um caso especial do *lumping* linear [24,25]. Revisões detalhadas a respeito da técnica e suas aplicações podem ser encontradas em Ranzi *et al.* [54] ou no trabalho mais recente de Stagni *et al.* [55].

## 3.2 Directed Relation Graph (DRG)

O método DRG, desenvolvido mais recentemente por Lu e Law [9, 40, 44], é direcionado à geração de mecanismos esqueletos a partir de mecanismos detalhados. A abordagem consiste na determinação do grau de acoplamento entre as

espécies de um mecanismo cinético, de forma a eliminar as espécies pouco relacionadas com as espécies consideradas mais importantes.

O método DRG é uma ferramenta simples e rápida para a eliminação de espécies redundantes de mecanismos detalhados, sendo a importância da espécie no mecanismo determinada pela influência da eliminação dessa espécie para as espécies alvo (*target*) [56]. Em uma representação do grafo, cada ponto (vértice) representa uma espécie e existe uma aresta dirigida do vértice  $A$  para o vértice  $B$  ( $A \rightarrow B$ ) se e somente se a eliminação da espécie  $B$  pode induzir, diretamente, a um erro significativo na taxa de produção da espécie  $A$  (veja a Figura 3.1).

Em um mecanismo com  $n_r$  reações elementares, o coeficiente  $r_{AB}$  que quantifica a contribuição normalizada da espécie  $B$  para a taxa de produção da espécie  $A$  é definido por

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^{n_r} |\nu_{A,i} w_i \delta_{B,i}|}{\sum_{i=1}^{n_r} |\nu_{A,i} w_i|} \quad (3.6)$$

com as possíveis variações, discutidas em [44],

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^{n_r} |\nu_{A,i} w_i \delta_{B,i}|}{|\sum_{i=1}^{n_r} \nu_{A,i} w_i|} = \frac{\sum_{i=1}^{n_r} |\nu_{A,i} w_i \delta_{B,i}|}{|w_A|} \quad (3.7)$$

ou

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^{n_r} (|\nu_{A,i} w_{fi}| + |\nu_{A,i} w_{ri}|) \delta_{B,i}}{\sum_{i=1}^{n_r} |\nu_{A,i} w_{fi}| + \sum_{i=1}^{n_r} |\nu_{A,i} w_{ri}|}, \quad (3.8)$$

onde  $\nu_{A,i}$  é o coeficiente estequiométrico da espécie  $A$  na reação  $i$  e  $\delta_{B,i}$  é dado por

$$\delta_{B,i} = \begin{cases} 1, & \text{se a } i\text{-ésima reação envolve a espécie } B; \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (3.9)$$

De acordo com Lu e Law [40], partindo-se de uma espécie importante  $A$ , a ideia no DRG é eliminar do mecanismo espécies com  $r_{AB} < \epsilon$ , sendo  $\epsilon$  um limite especificado. A Figura 3.1 ilustra uma situação em que  $S_1$  depende de  $S_2$  e  $S_3$ , mas  $S_2$  e  $S_3$  não dependem de  $S_1$  e, no caso de  $S_1$  ser considerada uma espécie importante, as espécies  $S_2$ ,  $S_3$  e  $S_8$  deveriam ser mantidas, a última devido ao seu

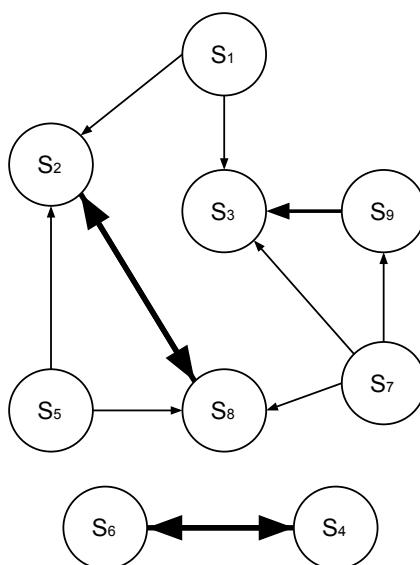


Figura 3.1: DRG mostrando grau de relacionamento entre as espécies.

forte grau de acoplamento com a espécie necessária  $S_2$ , indicado pela largura da seta.

Para evitar que acoplamentos indiretos (como o que acontece com  $S_1$  e  $S_8$  na Figura 3.1) passem despercebidos, um algoritmo de busca para grafos é utilizado para definir o conjunto de espécies do qual uma espécie importante  $A$  depende. É o usuário quem define quais são as espécies principais e o algoritmo de busca, geralmente o DFS (*depth first search*), trabalha com uma matriz de adjacência cujas entradas são os índices  $r_{AB}$ .

O DFS inicia em um nodo raiz (espécie importante) e explora as arestas do grafo que ligam os nós. O primeiro nodo encontrado é adicionado a uma lista e, então, a busca desloca-se para esse nodo. A busca continua profundamente, ao longo do caminho do grafo, até que todos os nodos de ligação sejam exploradas [57], e é realizada separadamente usando-se cada espécie alvo/importante como nodo raiz. Em muitos casos, é suficiente começar pelas espécies da cadeia principal do mecanismo, ou, até mesmo, somente pelo combustível.

A técnica DRG é simples, de fácil automatização e apresenta custo computacional baixíssimo, com a desvantagem de que é eficiente apenas para a obtenção de mecanismos esqueletos a partir de mecanismos detalhados. Uma observação importante é que o valor de  $\epsilon$  não está diretamente relacionado a uma medida de erro, de modo que um mesmo  $\epsilon$  aplicado a diferentes mecanismos produz taxas de redução de espécies e precisões discrepantes [58]. Variações do DRG também vêm sendo desenvolvidas, como Directed Relation Graph with Error Propagation (DRGEP) e Directed Relation Graph Aided Sensitivity Analysis (DRGASA).

No DRGEP, a hipótese de que todas as espécies acopladas são igualmente importantes é convenientemente eliminada, considerando-se que o erro se propaga ao longo do grafo a partir das espécies pré-selecionadas como importantes [24, 59, 60], de modo que  $\epsilon$  pode ser escolhido de forma mais refinada. Como o foco no método é a descrição precisa das espécies alvo, o preço que se paga por isso é uma descrição mais pobre para as espécies mais afastadas (no grafo) das espécies principais [58].

Já o DRGASA é o método DRG complementado por simulações que medem as consequências da eliminação das espécies uma a uma [61], o que exige tempo computacional maior do que o DRG. O nome da técnica talvez não tenha sido uma escolha muito apropriada [24], uma vez que a análise de sensibilidade, que será discutida na seção seguinte, não é realmente aplicada.

### 3.3 Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade é um grupo de métodos matemáticos que investiga o efeito da mudança de parâmetros de entrada na solução de modelos matemáticos. Embora existam trabalhos anteriores sobre a técnica, no que diz respeito à sua aplicação em combustão, pode-se tomar como base o trabalho de



Turányi [28]. Em sistemas químicos, a análise de sensibilidade descreve a variação da concentração de uma espécie no tempo  $t_2$ , devida a uma perturbação no valor dos parâmetros no tempo  $t_1$  [24].

Assim, em relação à redução de mecanismos, a ideia é pensar no sistema (2.4), observando-se o sistema acoplado (3.2), com relação aos parâmetros  $k_i$ . A forma matricial do sistema (3.2) é

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \mathbf{J}\mathbf{S} + \mathbf{F}, \quad (3.10)$$

onde  $\mathbf{F} = \partial\mathbf{f}/\partial k_i$  é a matriz de sensibilidade das taxas,  $\mathbf{S} = \partial\mathbf{c}/\partial k_i$  é a matriz de sensibilidade do sistema, no qual cada elemento  $\partial c_j/\partial k_i$  representa a variação da concentração  $c_j$  da espécie  $j$  no tempo  $t_2$ , quando existe uma perturbação no parâmetro  $k_i$  no tempo  $t_1$  (com  $t_2 > t_1$ ).

Como as taxas de reação pertencentes a reações de diferentes ordens têm unidades diferentes, os coeficientes de sensibilidade de concentração locais  $\partial c_j/\partial k_i$  tornam-se incomparáveis, sendo necessária a normalização

$$\tilde{S}_{ji} = \frac{k_i}{c_j} \frac{\partial c_j}{\partial k_i} = \frac{\partial \ln c_j}{\partial \ln k_i}, \quad (3.11)$$

sendo  $\tilde{S}_{ji}$  a mudança fracionária na concentração  $c_j$  provocada pela mudança fracionária do parâmetro  $k_i$  [25, 28, 62].

Para obter a matriz na forma adimensional, a forma normalizada da matriz de sensibilidade das taxas  $\mathbf{F}$  é escrita como

$$\tilde{F}_{ji} = \frac{\partial \ln f_j}{\partial \ln k_i} = \frac{k_i}{f_j} \frac{\partial f_j}{\partial k_i} = \frac{\nu_{ij} w_i}{f_j}, \quad (3.12)$$

e cada elemento de  $\tilde{\mathbf{F}}$  representa a proporção da taxa de formação ou consumo da espécie  $j$  na reação  $i$ , ou a taxa líquida da mudança da concentração da espécie  $j$ . A matriz  $\tilde{\mathbf{F}}$  representa a ligação entre a análise de sensibilidade e a análise das taxas de produção das espécies [28], sendo esta uma técnica menos matematizada apresentada por Turányi *et al.* [63].

Quando se está interessado no efeito da mudança de um parâmetro nas concentrações de diversas espécies, pode-se considerar o coeficiente de sensibilidade global

$$B_i = \sum_{j \in \Omega} \left( \frac{\partial \ln c_j}{\partial \ln k_i} \right)^2, \quad (3.13)$$

sendo que  $B_i$  representa o efeito da mudança no parâmetro  $k_i$  na concentração das espécies (importantes) do grupo  $\Omega$  no tempo  $t$  [25]. Porém, para a obtenção de modelos de combustão reduzidos, é mais adequado utilizar o coeficiente

$$B_n = \sum_{j \in \Omega} \left( \frac{\partial \ln f_j}{\partial \ln c_n} \right)^2 = \sum_{j \in \Omega} \left( \frac{c_n}{f_j} \frac{\partial f_j}{\partial c_n} \right)^2, \quad (3.14)$$

o qual representa a influência da mudança da concentração da espécie  $n$  sobre a taxa de produção das espécies do grupo  $\Omega$ . Este coeficiente pode ser utilizado para a identificação do acoplamento entre as espécies, assim como é feito no DRG.

Neste caso, dada uma espécie qualquer, quanto maior o valor de  $B_n$ , maior é a sua influência sobre o grupo  $\Omega$ . Como algumas espécies podem estar acopladas indiretamente com as espécies importantes, um processo iterativo é usado, de modo que, a cada passo, as espécies com maior  $B_n$  são acrescentadas ao somatório e, ao final, o mecanismo reduzido será composto somente pelas reações que envolvem espécies da nova lista  $\Omega$  obtida. Esta abordagem foi recentemente citada na literatura como *Connectivity Method* (CM) [24, 28].

No entanto, na tarefa de redução de mecanismos cinéticos, parece ser mais eficiente aplicar a técnica análise de componentes principais (PCA) [64], considerando que os parâmetros podem mudar simultaneamente. PCA é um método matemático que avalia o efeito de mudanças simultâneas nos parâmetros em diversos dados de saída de um modelo [25, 64]. Neste caso, a ideia é trabalhar com a análise de autovalores e autovetores de uma função que envolve matrizes de sensibilidade.

No caso da PCA para a matriz  $\tilde{\mathbf{F}}$ , expressando-se  $\tilde{\mathbf{F}}^T \tilde{\mathbf{F}}$  em termos de seus autovalores e autovetores, as reações que afetam mais as espécies necessárias são

identificadas, uma vez que os autovetores revelam o acoplamento entre reações e os autovalores o peso do autovetor correspondente [47,63]. A ideia é, então, eliminar as reações com contribuições desprezíveis para as taxas de produção das espécies necessárias, uma vez que reações com elementos do autovetor de valores elevados associados a autovalores de valores elevados são as reações mais importantes do mecanismo [65].

Em ambas as situações, a análise de componentes principais da matriz  $\mathbf{F}$  ou da matriz  $\mathbf{S}$ , o método apresenta uma lista de reações importantes. Porém, a matriz  $\mathbf{F}$  pode ser calculada mais facilmente, uma vez que a matriz  $\mathbf{S}$  só é obtida com a solução do sistema de EDO's (2.4), observando-se que a PCA da matriz  $\mathbf{S}$  investiga o efeito de alterações de parâmetros na solução de tal sistema cinético, enquanto a PCA da matriz  $\mathbf{F}$  examina o efeito de alterações de parâmetros sobre as taxas de produção das espécies [24].

A análise da matriz jacobiana também pode ser utilizada na redução de mecanismos e alguns pontos são apresentados e discutidos em Tomlin *et al.* [25] e, mais recentemente, em Turányi e Tomlin [24], referências que podem ser tomadas como base para o estudo da análise de sensibilidade. Entre os métodos citados, estão técnicas como a CM e a análise do tempo de vida das espécies, além de ser discutida a análise dos autovalores e autovetores da matriz jacobiana.

Desta forma, a análise de sensibilidade pode ser considerada uma ferramenta poderosa, que pode ser utilizada tanto na identificação de espécies redundantes, como de reações redundantes. Porém, quando associada à solução do conjunto de equações diferenciais (2.4), como no caso da análise de componentes principais da matriz  $\mathbf{S}$ , a técnica pode não ser praticável. Por este motivo a análise de sensibilidade é mais utilizada em mecanismos que já apresentam certo nível de redução.

### 3.4 Hipóteses de Regime Permanente e Equilíbrio Parcial

Um desafio ao se trabalhar com o sistema de equações diferenciais (2.4),  $d\mathbf{c}/dt = \mathbf{f}$ , é a rigidez (*stiffness*) que o mesmo pode apresentar, a qual acontece quando as taxas de mudança de duas ou mais variáveis dependentes diferem por grande proporção [22]. A solução numérica de problemas rígidos pode ser limitada e/ou consumir tempos elevados, tanto que o termo "rígido" (*stiff*) é usado por alguns autores em substituição à frase "difícil de resolver numericamente" [66].

No caso de mecanismos cinéticos de combustão, as escalas de tempo  $\tau_n$  para as diversas espécies geralmente diferem por várias ordens de magnitude, e pode haver um forte acoplamento entre espécies, o qual pode ser indicado por elementos com valor considerável fora da diagonal da matriz jacobiana [67]. Estas circunstâncias implicam na rigidez do sistema (2.4), e esta pode ser avaliada através dos autovalores da matriz jacobiana (o sistema é rígido se os autovalores diferem significativamente em magnitude).

A estratégia mais simples e direta na redução de mecanismos é identificar e remover espécies e reações que têm contribuições desprezíveis para o fenômeno de interesse [10]. Para tal, a técnica mais simples é a hipótese de regime permanente (QSSA), a qual pode ser frequentemente empregada em equações diferenciais usadas para modelar sistemas de reação químicos e bioquímicos, permitindo a redução da dimensão desses sistemas [68]. Geralmente a QSSA é combinada com a hipótese de equilíbrio parcial (PEA). Esta é uma estratégia tradicional para a geração de modelos cinéticos reduzidos, que começou a ser usada nos anos 80 [69] e que continua a ser empregada com sucesso, como pode ser encontrado na literatura [8, 21].

A grande vantagem em se usar as hipóteses de regime permanente e de equilíbrio parcial é a redução da rigidez do sistema [24, 67, 70]. Além disso, elas permitem a diminuição da quantidade de equações diferenciais do sistema, atra-

vés da conversão de algumas delas em equações algébricas, de modo que o tempo computacional envolvido é diminuído.

A hipótese de equilíbrio parcial é justificada quando as taxas de reação, para as reações direta e reversa, são muito maiores do que as outras taxas de reação do mecanismo [19]. Quando aplicada em uma reação  $i$ , a hipótese produz  $w_i = 0$  e, de acordo com (2.3), a seguinte equação de estado é obtida

$$k_{fi} \prod_{j=1}^{n_s} [S_j]^{\nu'_{ij}} - k_{ri} \prod_{j=1}^{n_s} [S_j]^{\nu''_{ij}} = 0, \quad (3.15)$$

a qual pode ser usada para estimar a concentração de uma espécie em função de outras espécies do mecanismo. Por exemplo, se a reação  $H + O_2 = O + OH$  para o mecanismo do hidrogênio fosse considerada estar em equilíbrio parcial, a seguinte equação de estado seria produzida

$$k_{1f}[H][O_2] = k_{1b}[O][OH]. \quad (3.16)$$

A hipótese de regime permanente é válida para espécies intermediárias produzidas por reações lentas e consumidas por reações rápidas, de forma que a concentração delas permanece pequena [26, 29]. Ao se considerar uma espécie  $S_j$  em regime permanente, sua taxa de produção  $w_{S_j} = d[S_j]/dt$  é considerada nula, o que implica, de acordo com a equação (2.2), na seguinte equação entre as taxas de reação

$$\sum_{i=1}^{n_r} (\nu''_{ij} - \nu'_{ij}) w_i = 0. \quad (3.17)$$

Hipóteses de regime permanente para diferentes espécies produzem equações entre as taxas de reação, às quais devem ser usadas nas EDO's restantes. A estequiometria do sistema resultante corresponde ao mecanismo reduzido, o qual depende das taxas a serem eliminadas, ou seja, isoladas em (3.17), e da definição das novas taxas.

Lam e Goussis [42] afirmam que a hipótese de regime permanente produz resultados mais restritivos do que aqueles obtidos com a hipótese de equilíbrio parcial. Entretanto, embora a QSSA seja essencialmente uma aproximação de ordem inferior, ela conduz a reduções significativas no número de variáveis rápidas (concentrações das espécies associadas a pequenas escalas de tempo) dentro de um mecanismo, sem perda significativa de precisão para as previsões do modelo [71]. A chave para o sucesso da aplicação de tal estratégia é a seleção adequada das espécies a serem consideradas em regime permanente, com base no erro induzido pela sua aplicação [24].

### 3.5 Computational Singular Perturbation (CSP)

Como comentado na seção anterior, os sistemas de combustão têm solução computacional cara não só porque apresentam elevado número de espécies, mas também devido à larga faixa de escalas de tempo presente nos mecanismos. Assim, torna-se importante um bom entendimento sobre o que as escalas de tempo representam [72].

Considera-se que, em um dado momento, cada concentração das espécies está mudando e a solução local que descreve a evolução da concentração com o tempo tem vários termos. Uma escala de tempo  $\tau_n$  está associada com cada termo e, em geral, todas as escalas de tempo afetam cada evolução das espécies, embora a quantidade que cada termo afeta uma determinada concentração não é a mesma para cada espécie. Ou seja, uma escala de tempo não pertence a uma espécie, mas a combinações das concentrações das espécies, as quais são definidas pelos autovetores à esquerda da matriz jacobiana, chamados de modos [24].

As concentrações de algumas espécies evoluem mais rapidamente do que outras por um certo período de tempo, sendo que a essência do comportamento

dessas espécies é governada pelas escalas de tempo rápidas para o período de tempo inicial. Após um certo período, os termos das escalas de tempo mais lentas começam a afetar o comportamento do sistema até que, com o passar do tempo, dominam a evolução da concentração das espécies.

Quando as escalas de tempo lentas e rápidas de uma reação diferem por várias ordens de magnitude, as informações mais importantes sobre o comportamento do sistema são geralmente incluídas nos termos da solução com escalas de tempo lentas e as escalas de tempo muito rápidas são normalmente associadas com processos de equilíbrio local [73]. Em geral é possível desacoplar estes processos, e assumir equilíbrio local com respeito às escalas de tempo mais rápidas, considerando que suas variações podem ser assumidas estar em estado estacionário, sem perda significativa para a descrição cinética do problema. Esta separação das escalas de tempo permite a redução da dimensão do sistema, assim como a redução da rigidez do mesmo.

Uma perturbação  $\Delta c_j$ , em um dado ponto, no sistema de equações (3.2), de modo que [25]

$$c_j = c_j^* + \Delta c_j \quad (3.18)$$

conduz, a partir de uma expansão em série de Taylor, a

$$\Delta c_j(t) = A_1 e^{\lambda_1 t} + A_2 e^{\lambda_2 t} + \dots + A_{n_s} e^{\lambda_{n_s} t} \quad (3.19)$$

ou, na forma matricial

$$\Delta \mathbf{c}(t) = \mathbf{A} e^{\mathbf{J}t}. \quad (3.20)$$

Os expoentes  $\lambda_j$  são os autovalores da matriz jacobiana calculada no ponto fixado. O número de autovalores é igual ao número de variáveis (espécies) e cada autovalor está associado a uma escala de tempo diferente ( $\tau_n = 1/|Re(\lambda_n)|$ ) para a solução localmente linear do sistema. O autovalor com maior parte real

negativa corresponde a uma perturbação que decai rapidamente e, dessa forma, está associado à escala de tempo mais rápida.

A técnica CSP [42, 73–75], através de uma análise de autovalores e autovetores, permite a ordenação das escalas de tempo, implicando na separação em modos rápidos e lentos. Uma das vantagens da CSP é a possível automatização da escolha das espécies em QSS (regime permanente) e das reações em PE (equilíbrio parcial) [76].

As equações (2.2) e (2.4) podem ser representadas, na forma vetorial, por

$$\mathbf{f} = \sum_{i=1}^{n_r} w_i \mathbf{v}_i, \quad (3.21)$$

onde  $\mathbf{v}_i$  é o vetor cujos componentes são os coeficientes estequiométricos da  $i$ -ésima reação elementar. A ideia central, no CSP, é determinar uma base  $\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_{n_s}\}$  para a representação de  $\mathbf{f}$ , em substituição ao conjunto de vetores  $\{\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_{n_r}\}$ , de forma a permitir que a ordenação das escalas de tempo seja facilmente percebida.

Considerando que a análise dos autovalores da matriz jacobiana fornece  $n_f$  escalas de tempo rápidas, a solução do sistema (2.4) é atraída para uma superfície (variedade invariante)  $V$  de dimensão  $(n_s - n_f)$ , a qual é chamada de SIM (*slow invariant manifold*) [24]. Uma variedade invariante é definida por

$$V = \{\mathbf{f} : \mathbf{f} = \mathbf{f}(\theta), \mathbf{f} : \mathbb{R}^{(n_s - n_f)} \rightarrow \mathbb{R}^{n_s}\}, \quad (3.22)$$

onde  $\mathbf{f}(\theta)$  é uma função explícita e  $\theta$  é um vetor, de dimensão  $(n_s - n_f)$ , de coordenadas locais, que parametriza a variedade [72].

Denota-se por  $T_f = \text{Span}\{\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_{n_f}\}$  e  $T_s = \text{Span}\{\mathbf{a}_{n_f+1}, \dots, \mathbf{a}_{n_s}\}$  os subespaços que representam o movimento em  $V$  (subespaço lento) e que contém as direções de rápida aproximação para  $V$  (subespaço rápido), respectivamente. Na



nova base, o termo  $\mathbf{f}$  pode ser decomposto como

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_{fast} + \mathbf{f}_{slow}, \quad (3.23)$$

onde

$$\mathbf{f}_{fast} = \mathbf{A}_f \mathbf{z}^f \quad \text{e} \quad \mathbf{f}_{slow} = \mathbf{A}_s \mathbf{z}^s, \quad (3.24)$$

com  $\mathbf{A}_f = [\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_{n_f}]$ ,  $\mathbf{A}_s = [\mathbf{a}_{n_f+1}, \mathbf{a}_{n_f+2}, \dots, \mathbf{a}_{n_s}]$ ,  $\mathbf{z}^f = \mathbf{B}^f \mathbf{f}$  e  $\mathbf{z}^s = \mathbf{B}^s \mathbf{f}$ . Os vetores  $\mathbf{b}^i$  são definidos por  $\mathbf{b}^i \mathbf{a}_j = \delta_j^i$ .

Desta forma, na CSP, não há a necessidade de negligenciar termos do sistema explicitamente (como no uso tradicional das hipóteses de PE e QSS) pois, numericamente, os termos não importantes (associados às escalas de tempo mais rápidas) se tornarão desprezíveis [27]. Ou seja, nas proximidades da SIM,  $\mathbf{f}$  estará inteiramente em  $T_s$  e o sistema (3.2) pode ser aproximado por

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{f}_{slow}, \quad \text{e} \quad \mathbf{z}^f = 0. \quad (3.25)$$

As equações  $\mathbf{z}^f = 0$ , ou

$$(\mathbf{b}^i \mathbf{v}_1)w_1 + (\mathbf{b}^i \mathbf{v}_2)w_2 + \dots + (\mathbf{b}^i \mathbf{v}_{n_r})w_{n_r} = 0, \quad (3.26)$$

podem ser vistas como generalizações das relações de regime permanente (3.17) e equilíbrio parcial (3.15). Um procedimento iterativo é usado para se encontrar os vetores que geram os subespaços  $T_f$  e  $T_s$  e índices de importância, como os dados por Goussis e Lam [77], podem ser usados para a identificação de espécies e reações que devem ser mantidas.

O método CSP tem se mostrado bastante eficaz, sendo utilizado em diversos trabalhos [40, 77, 78]. A desvantagem é o elevado custo computacional para determinar a matriz jacobiana e separar as escalas de tempo (rápidas e lentas) para diferentes tempos.

### 3.6 Intrinsic Low-Dimensional Manifold (ILDm)

O método ILDM [79–81] explora a mesma ideia básica da técnica CSP: a separação dos processos lentos e rápidos, com base nas escalas de tempo de  $\mathbf{J}$  em um dado ponto. A matriz jacobiana tem informações para a linearização do sistema em tal ponto, e a solução deste sistema linear descreve o comportamento do sistema local, nas proximidades do ponto [72]. Dessa forma, o sistema de equações governantes do escoamento é projetado na variedade lenta, a qual concentra as informações sobre as espécies importantes.

Uma variedade é um espaço topológico que é localmente Euclidiano. A variedade lenta  $V$  é uma superfície, de dimensão menor que  $n_s$ , para a qual as trajetórias das concentrações são atraídas pela influência das escalas de tempo rápidas [69]. A cada escala de tempo rápida adicional que pode ser negligenciada numericamente, uma unidade é diminuída da dimensão da variedade.

Na técnica ILDM, se um ponto  $\mathbf{c}$  no espaço das concentrações pertence à variedade lenta, então os autovetores  $\mathbf{z}_f^i$  de  $\mathbf{J}$  associados às escalas de tempo rápidas são ortogonais a  $\mathbf{f}(\mathbf{c})$  e, portanto,

$$\mathbf{Z}_f(\mathbf{c})\mathbf{f}(\mathbf{c}) = 0, \quad (3.27)$$

onde as linhas da matriz  $\mathbf{Z}_f$  são os autovetores  $\mathbf{z}_f^i$ .

Como na decomposição de Schur de uma matriz os autovalores aparecem na diagonal da matriz resultante [45], tal abordagem é ideal para a ordenação das escalas de tempo, de modo que

$$\mathbf{Q}^T \mathbf{J} \mathbf{Q} = \begin{bmatrix} \mathbf{J}'^{(11)} & \mathbf{J}'^{(12)} \\ 0 & \mathbf{J}'^{(22)} \end{bmatrix}, \quad (3.28)$$

onde  $\mathbf{J}'^{(11)}$  corresponde às  $n_f$  escalas de tempo mais rápidas, e  $\mathbf{J}'^{(22)}$  às  $(n_s - n_f)$  mais lentas. Assim, se o ponto representando o estado do sistema (concentrações)

está na variedade lenta, o vetor das taxas de produção é perpendicular ao espaço definido pelos modos rápidos, de modo que a variedade lenta é definida por [24]

$$\mathbf{Q}_f^T \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{k}) = 0 \quad (3.29)$$

de acordo com (3.28). As variáveis lentas são projetadas sobre a variedade, produzindo

$$\mathbf{Q}_s^T \frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{Q}_s^T \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{k}). \quad (3.30)$$

O sistema (3.29) possui  $n_f$  equações entre  $n_s$  variáveis e, portanto,  $(n_s - n_f)$  equações devem ser adicionadas para se garantir a unicidade da solução durante a geração da ILDM [29]. A ideia para completar o sistema de equações é usar um operador de projeção  $P_r$ , o qual projeta qualquer perturbação física sobre uma perturbação dentro da variedade [25]. Tal operador está relacionado a propriedades físicas do modelo, como a conservação de quantidades (concentrações, entalpia, pressão,...) e parâmetros do processo reativo.

Assim, depois de determinada a ILDM, a ideia é construir tabelas *lookup* [79] que contém todos os parâmetros necessários para o cálculo numérico do problema de interesse, usadas em substituição ao sistema original de equações. Uma das questões a respeito da técnica é o elevado custo computacional que a determinação das tabelas e os processos de interpolação podem acarretar.

Uma grande vantagem do método ILDM é a possibilidade de representar o sistema dinâmico a partir de um número de equações diferenciais que é o mesmo que a dimensão dinâmica do sistema simulado [24]. Assim, pode-se contemplar o máximo possível de informações do sistema original. Nesse sentido, o sistema reativo de equações pode ser escrito como uma generalização do sistema (2.4), ou seja

$$\frac{d\psi}{dt} = \mathbf{F}(\psi), \quad (3.31)$$

onde, por exemplo,  $\psi = (h, p, Y_1, Y_2, \dots, Y_{n_s})^T$  é um vetor composto pela entalpia, pressão e frações de massa de cada espécie  $i$ .

O sistema (3.31) pode incorporar outras variáveis, como a temperatura  $T$ . A sua decomposição, com base nas escalas de tempo, pode ser dada, considerando o seu lado direito, como

$$\mathbf{F}(\psi) = \mathbf{F}(\psi)^{fast} + \mathbf{F}(\psi)^{slow}. \quad (3.32)$$

O método ILDM produz excelentes resultados quando há um salto no espectro da matriz jacobiana, indicando uma clara separação das escalas de tempo. Isso geralmente acontece na combustão a elevadas temperaturas [25]. No entanto, no caso de sistemas de combustão a regimes de baixa temperatura ou outros processos lentos, a técnica precisa de aperfeiçoamentos na implementação, para que não seja necessário trabalhar com uma variedade de dimensão mais elevada.

Outra desvantagem da estratégia ILDM é que ela não representa a variedade invariante exata do sistema, mas sim uma aproximação local para ela. Além disso, ela é necessariamente mais adequada a problemas numéricos, uma vez que não resulta em equações de taxas que estão diretamente relacionadas aos dados de entrada do modelo.

### 3.7 Reaction-Diffusion Manifold (REDIM)

A atenção principal dos métodos de redução de mecanismos cinéticos, incluindo o ILDM, é voltada para os termos fonte do sistema de equações governantes, enquanto o transporte molecular não é levado em consideração. Porém, alguns processos de combustão são regulados e controlados pelo acoplamento dos processos convectivo/difusivo e termoquímico, e não somente por este último [72].

Similarmente à equação (3.31), mas considerando-se o processo de transporte, o sistema de equações governantes para um fluxo reativo pode ser escrito

como [82]

$$\frac{d\psi}{dt} = \mathbf{F}(\psi) - \mathbf{v} \cdot \nabla\psi - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\mathbf{D}\nabla\psi) = \Phi(\psi), \quad (3.33)$$

onde  $\rho$  é a massa específica,  $\mathbf{v}$  é o vetor velocidade e  $\mathbf{D}$  é a matriz de difusão.

Assim é formulada a técnica REDIM [82, 83], a qual é um aperfeiçoamento da estratégia ILDM [29]. Para a REDIM unidimensional, todos os processos termoquímicos variam dentro de uma variedade unidimensional, que pode ser o espaço da fração de mistura [72]. Assim, a estratégia *flamelet* pode ser considerada como sendo o REDIM unidimensional. A ideia básica no método *flamelet* é que um elemento de chama instantânea incorporado em um escoamento turbulento tem estrutura de uma chama laminar [70].

A grande vantagem do método REDIM é o fornecimento de uma aproximação de dimensão apropriada para todo o espaço físico. Uma desvantagem, que também acontece para outras técnicas de separação das escalas de tempo, é a dificuldade de automatização, assim como o custo computacional elevado que elas podem apresentar.

### 3.8 Outras Técnicas de Redução de Mecanismos

Várias técnicas vêm surgindo e sendo aplicadas na obtenção de mecanismos cinéticos reduzidos. Entre elas, uma técnica direcionada para a geração de mecanismos esqueletos, *Path Flux Analysis* (PFA), parece ser uma das mais expressivas. A estratégia é similar ao método DRG [24], mas ao invés de trabalhar com a taxa de reação absoluta, define e usa os fluxos de produção e de consumo para identificar os caminhos de reação importantes [84].

Algoritmos de busca para grafos também têm se mostrado importantes. Tal abordagem surgiu juntamente com a técnica DRG, onde o DFS é aplicado, e

foi discutida posteriormente por Niemeyer e Sung [57], onde diversos algoritmos de busca, incluindo o *Dijkstra*, são usados com o DRGEP.

Modificações e aprimoramentos de técnicas já existentes também vêm sendo feitas. Exemplos disso são as técnicas SEM-CM (*Simulation Error Minimization Connectivity Method*) e SEM-PCAF (*Principal Component Analysis of Matrix  $\mathbf{F}$  with Simulation Error Minimization*) [85], as quais são aperfeiçoamentos das técnicas CM e PCA da matriz  $\mathbf{F}$ , respectivamente. Tais estratégias permitem a redução de mecanismos a partir do estabelecimento de limites para o erro na simulação.

Além do que foi apresentado, diversas outras abordagens como a aplicação de problemas de otimização ou até mesmo o uso de redes neurais, entre outras, vêm sendo utilizadas na obtenção de modelos reduzidos de combustão. Ao leitor interessado em uma explanação completa a respeito dos métodos de redução de mecanismos cinéticos é indicada a referência de Turányi e Tomlin [24], ou a menos recente [25].

## 4 ANÁLISE ASSINTÓTICA

### 4.1 Princípios Básicos

A análise assintótica é um método matemático usado para descrever um comportamento limite. É geralmente usada para análise de algoritmos, quando apresentam grande número de dados, e para analisar o comportamento físico de sistemas de grande porte.

Soluções analíticas (dadas em termos de funções cujas propriedades são conhecidas ou tabuladas) não podem ser encontradas para a maioria das equações diferenciais e integrais que surgem de situações concretas [86]. Desse modo, em matemática aplicada, a análise assintótica é usada para construir métodos numéricos para aproximar soluções de equações, assim como para a obtenção de soluções analíticas aproximadas para problemas quando um parâmetro ou alguma variável na equação torna-se pequena ou grande.

Portanto, a análise assintótica é uma ferramenta chave para explorar equações diferenciais ordinárias e parciais que surgem na modelagem matemática de fenômenos do mundo real [87]. Em combustão, auxilia na obtenção da solução de chamadas para casos limite (como para o caso de Damkohler tendendo ao infinito) e na verificação de mecanismos cinéticos reduzidos [17]. Nesta última, ela justifica as hipóteses de regime permanente e equilíbrio parcial, as quais conduzem às equações algébricas entre as taxas de reação que definem o novo mecanismo e suas taxas de reação.

## 4.2 Automatização da Verificação de Mecanismos

Usando-se os conhecimentos obtidos com o estudo das diferentes técnicas de redução de mecanismos, foram desenvolvidas ferramentas computacionais para, entre outras aplicações, efetuar a verificação de modelos de combustão reduzidos a partir do procedimento de análise assintótica usado por Peters [4]. Em tal abordagem, as reações do mecanismo reduzido são combinações lineares das reações do modelo inicial e resultam da estequiometria, das equações do balanço, obtida da aplicação das hipóteses de regime permanente e equilíbrio parcial.

O Fortran foi uma das primeiras linguagens de programação de alto nível a surgir, direcionada a quem necessitava resolver problemas de cunho científico [88]. Desde suas primeiras versões, a linguagem apresentava características como simplicidade, facilidade para ensiná-la, independência do computador, eficiência nas implementações, entre outras [88, 89].

Além disso, melhorias da linguagem incorporadas a partir da revisão Fortran 90, a tornam competitiva com outras linguagens como C e Pascal, considerando-se os fins a que ela se destina. Mais do que isso, ela conta com mecanismos para a manipulação de arranjos que não são oferecidas em qualquer outra linguagem, o que auxilia no desenvolvimento de programas científicos [88]. Como consequência, tal linguagem ainda é amplamente utilizada pela comunidade científica [89].

Desta forma, os algoritmos propostos neste trabalho foram produzidos em Fortran baseando-se na literatura [89, 90], principalmente na obra de Cunha [88]. Algumas das ferramentas implementadas incluem técnicas como:



- *Bubblesort*: algoritmo de ordenamento, no qual a cada iteração a maior entrada é movida para as últimas posições do arranjo, usado para colocar as velocidades específicas de reação em ordem crescente;
- Eliminação Gaussiana: usada na manipulação das matrizes dos coeficientes estequiométricos, na solução de sistemas envolvendo as taxas de reação e na obtenção de matrizes escalonadas reduzidas.

No que diz respeito à análise assintótica para a verificação de mecanismos cinéticos reduzidos, com a obtenção das taxas para as suas reações, duas ferramentas principais foram implementadas: o algoritmo "KinAsym" e o algoritmo "vKinAsym".

#### 4.2.1 KinAsym

Após a execução do programa KinAsym, informa-se o nome do arquivo que contém as informações de entrada. Em tal arquivo são especificados:

- o nome do arquivo que contém o mecanismo esqueleto que deve ser reduzido;
- o nome do arquivo que armazenará os resultados obtidos;
- o número de reações do mecanismo esqueleto;
- a espécie que é o combustível;
- a temperatura;
- o número (maior ou igual) aproximado de espécies para alocação de memória;
- o número de reações em PE (equilíbrio parcial);

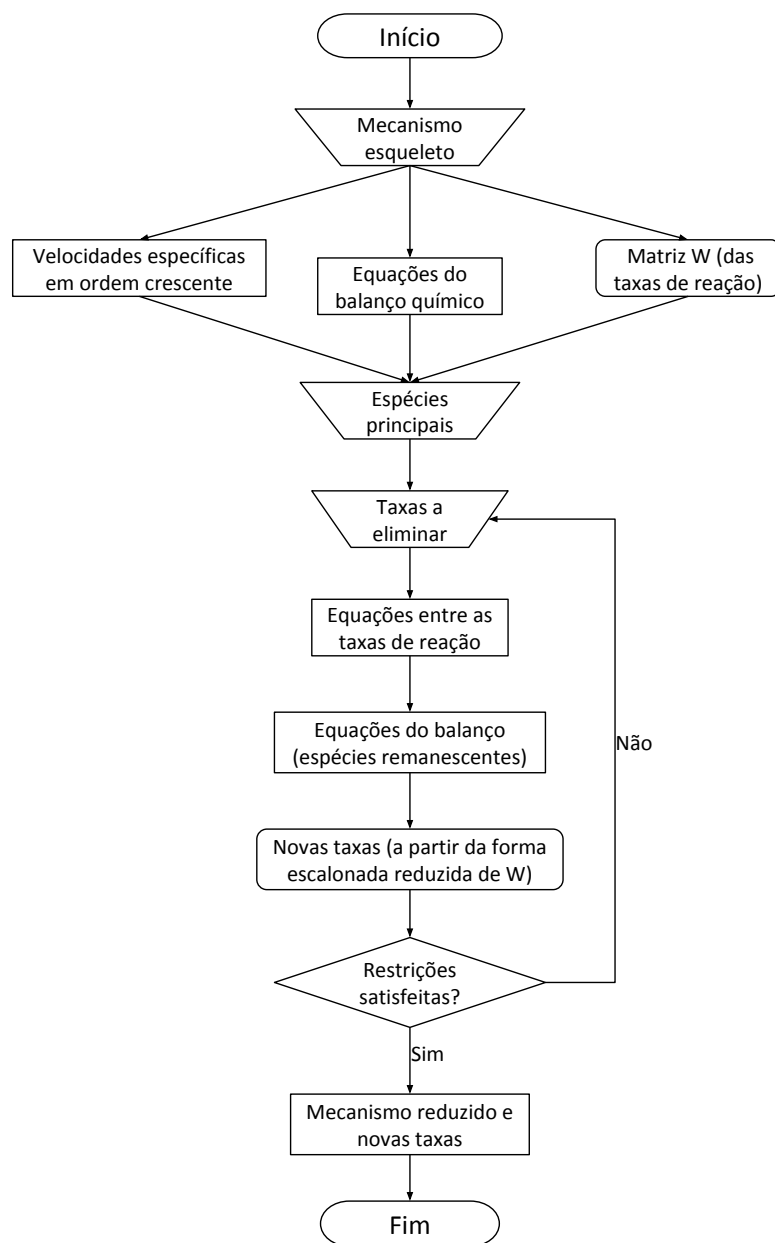


Figura 4.1: Fluxograma do algoritmo KinAsym.

- o número de cada reação considerada em PE, caso se aplique.

Em seguida, com as informações de entrada, é feita a ordenação das velocidades específicas de reação e é montada a matriz  $W$  das taxas de reação  $w_i$ . Informa-se, então, o número de espécies que não são consideradas estar em regime permanente e lê-se de outro arquivo externo tais espécies. Também é informado o número da taxa a ser eliminada para cada uma das espécies em regime permanente.

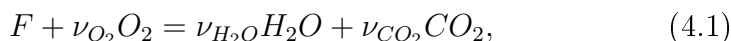
Com isso, são eliminadas as equações diferenciais correspondentes às espécies em regime permanente e as equações algébricas, entre as taxas de reação, resultantes (veja as equações (2.2) e (3.17)) são usadas para que, a partir de operações entre as linhas da matriz  $W$ , as equações diferenciais para as espécies remanescentes sejam reescritas. A definição das novas taxas ( $w_I, w_{II}, \dots$ ), as quais são combinações das taxas  $w_i$ , implica na escrita das taxas de produção  $w_{S_j} = dS_j/dt$  em função destas novas taxas. A estequiometria das novas equações do balanço corresponde ao mecanismo reduzido.

Como o mecanismo reduzido depende das taxas a serem eliminadas (uma taxa para cada espécie em regime permanente, além das taxas relativas às reações em equilíbrio parcial) e de como as taxas do novo mecanismo são definidas, vários modelos reduzidos podem ser obtidos a partir das mesmas hipóteses. De forma a obter apenas um mecanismo como resultado (saída), a definição das novas taxas foi baseada nas linhas não nulas da matriz escalonada reduzida, obtendo-se assim sempre o menor número de reações possível.

Uma vez que, nem sempre o mecanismo obtido (com as taxas escolhidas a serem eliminadas) é interessante do ponto de vista químico, foram impostas as restrições

- evitar reações com mais de três reagentes, ou mais de três produtos, pois esse tipo de reação é improvável em combustão;

- manter as reações da base, devido à estrutura hierárquica dos hidrocarbonetos e compostos similares;
- garantir que o mecanismo reduzido produza, a partir da combinação de todas as suas reações, o mecanismo global de uma etapa



onde  $F$  é o combustível.

Muitas vezes, estas restrições podem ser demasiadas no que se refere à produção de um mecanismo com o menor número de reações possível ou, no caso da redução de mecanismos com elevado número de reações, poderia ser necessário, também, evitar a eventual explosão combinatória que pode ser originada ao se considerar todas as possibilidades para as taxas eliminadas. Como alternativa, foi desenvolvida a ferramenta vKinAsym.

#### 4.2.2 vKinAsym

A diferença entre as ferramentas KinAsym e vKinAsym é que, nesta última, o mecanismo reduzido é dado como entrada. Desta forma, cabe ao programa identificar as espécies em regime permanente.

Neste caso, após a inserção do nome do arquivo que contém as informações de entrada, o usuário só precisa escolher as taxas a serem eliminadas (para cada uma das espécies em QSS). Assim, caso o modelo reduzido inserido seja válido, suas taxas de reação são computadas com base nas taxas do mecanismo esqueleto.

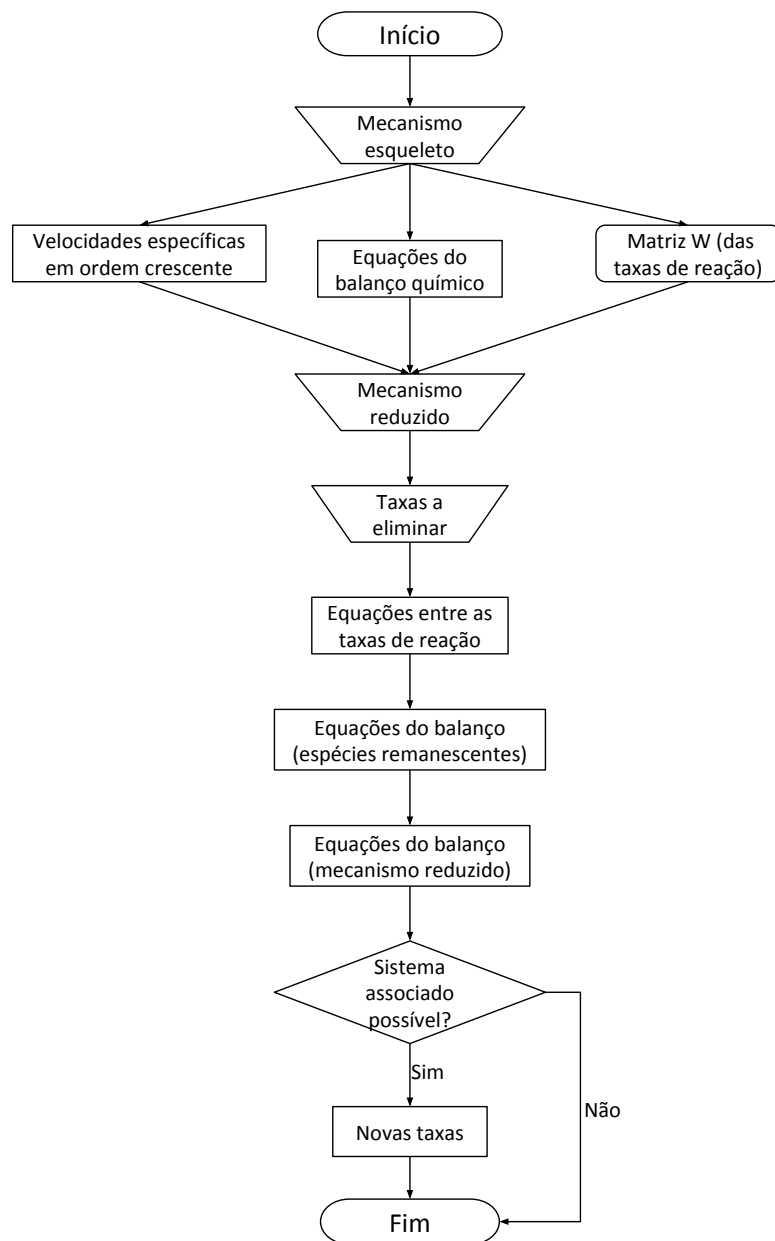


Figura 4.2: Fluxograma do algoritmo vKinAsym.

O algoritmo não tem restrições de aplicação e sua única desvantagem é o fato de que os mecanismos reduzidos devem ser obtidos manualmente pela combinação das reações do mecanismo esqueleto ou através da junção de partes de mecanismos obtidos com o KinAsym. Portanto, os dois programas podem ser usados em conjunto para a obtenção de melhores resultados.

O funcionamento dos algoritmos KinAsym e vKinAsym é apresentado nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente.

## 5 MECANISMOS REDUZIDOS OBTIDOS

A partir dos algoritmos desenvolvidos e implementados foram obtidos e verificados, através da análise assintótica, mecanismos reduzidos para o hidrogênio, metano, etanol, MF e MB. Tal redução partiu de mecanismos esqueletos disponíveis na literatura [4] para o hidrogênio e o metano. Para os demais combustíveis foram usados mecanismos esqueletos obtidos no grupo de pesquisa através do uso de várias das técnicas apresentadas neste trabalho.

### 5.1 Hidrogênio

A partir do mecanismo esqueleto de oito reações (oito primeiras reações da Tabela 5.1), Peters [4] obteve um mecanismo global de duas reações (reações V e VI da Tabela 5.2) para as chamas do hidrogênio. Para as oito reações elementares citadas, as equações do balanço são escritas como

$$w_H = -w_1 + w_2 + w_3 - w_5 - w_6 - w_7$$

$$w_{O_2} = -w_1 - w_5 + w_7 + w_8$$

$$w_O = w_1 - w_2 + w_4$$

$$w_{OH} = w_1 + w_2 - w_3 - 2w_4 + 2w_6 - w_8$$

$$w_{H_2} = -w_2 - w_3 + w_7$$

$$w_{H_2O} = w_3 + w_4 + w_8$$

$$w_{HO_2} = w_5 - w_6 - w_7 - w_8$$

onde  $w_{S_i} = d[S_i]/dt = dc_i/dt$  é a taxa de produção da espécie  $S_i$  e  $w_j$  representa a taxa da reação  $j$ . O sinal positivo de  $w_j$  se refere a uma espécie que aparece no

lado direito da reação  $j$  (espécie está sendo produzida), enquanto o sinal negativo se refere a uma espécie que aparece no lado esquerdo da mesma (espécie está sendo consumida). Para reações reversíveis,  $w_j$  é a diferença entre as taxas de reação direta e reversa.

As espécies  $O$ ,  $HO_2$  e  $OH$  são assumidas estar em regime permanente e, portanto,  $w_O = w_{HO_2} = w_{OH} = 0$ , o que conduz, ao se escolher eliminar as taxas  $w_2$ ,  $w_6$  e  $w_4$ , às seguintes equações algébricas entre as taxas de reação

$$w_2 = 3w_1 - w_3 + 2w_5 - 2w_7 - 3w_8$$

$$w_6 = w_5 - w_7 - w_8$$

$$w_4 = 2w_1 - w_3 + 2w_5 - 2w_7 - 3w_8$$

Com base nestas equações, pode-se reescrever as equações do balanço para as espécies remanescentes como

$$w_H = 2w_1 - 2w_7 - 2w_8$$

$$w_{O_2} = -w_1 - w_5 + w_7 + w_8$$

$$w_{H_2} = -3w_1 - 2w_5 + 3w_7 + 3w_8$$

$$w_{H_2O} = 2w_1 + 2w_5 - 2w_7 - 2w_8$$

Definindo-se as taxas  $w_{IH_2}$  e  $w_{IIH_2}$  como

$$w_{IH_2} = w_1 + w_5 - w_7 - w_8$$

$$w_{IIH_2} = w_5$$

são obtidas as seguintes equações do balanço

$$w_H = 2w_{IH_2} - 2w_{IIH_2}$$

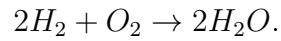


$$w_{O_2} = -w_{IH_2}$$

$$w_{H_2} = -3w_{IH_2} + w_{IIH_2}$$

$$w_{H_2O} = 2w_{IH_2}$$

as quais tem estequiometria que corresponde ao mesmo mecanismo global obtido por Peters [19] (mas com taxas de reação definidas diferentemente), dado pelas reações *V* e *VI*, da Tabela 5.2. Dependendo-se das taxas que são escolhidas eliminar e das novas taxas que são definidas, diferentes mecanismos resultantes podem ser obtidos. Uma redução maior no mecanismo do hidrogênio conduziria ao mecanismo global de uma etapa



## 5.2 Metano

Um mecanismo reduzido de seis etapas, incluindo as duas reações do mecanismo reduzido do hidrogênio, é obtido para as chamas de metano. Para o conjunto de reações elementares apresentado na Tabela 5.1, as equações do balanço podem ser escritas como

$$w_{O_2} = -w_1 - w_5 + w_7 + w_8 - w_{18} + w_{21}$$

$$w_{CH_4} = -w_{10} - w_{11} - w_{12}$$

$$w_{CO_2} = w_9$$

$$w_{H_2O} = w_3 + w_4 + w_8 + w_{12} + w_{15} + w_{23} + w_{24}$$

$$w_{CO} = -w_9 + w_{16} + w_{17}$$

$$w_{H_2} = -w_2 - w_3 + w_7 + w_{11} + w_{14} + w_{16} + w_{19} + w_{25}$$

Tabela 5.1: Mecanismo esqueleto para chamas de metano-ar (unidades: mol, cm<sup>3</sup>, s, K e cal/mol) [4]

	Reação	$A$	$\beta$	$E$
1f	$H + O_2 \rightarrow O + OH$	$2.0 \times 10^{14}$	0.0	16800
1b	$O + OH \rightarrow O_2 + H$	$1.575 \times 10^{13}$	0.0	690
2f	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$1.8 \times 10^{10}$	1.0	8826
2b	$OH + H \rightarrow O + H_2$	$8.0 \times 10^9$	1.0	6760
3f	$H_2 + OH \rightarrow H_2 O + H$	$1.17 \times 10^9$	1.3	3626
3b	$H_2 O + H \rightarrow H_2 + OH$	$5.09 \times 10^9$	1.3	18588
4f	$OH + OH \rightarrow H_2 O + O$	$6.0 \times 10^8$	1.3	0
4b	$H_2 O + O \rightarrow OH + OH$	$5.9 \times 10^9$	1.3	17029
5	$H + O_2 + M^a \rightarrow HO_2 + M^a$	$2.3 \times 10^{18}$	-0.8	0
6	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$1.5 \times 10^{14}$	0.0	1004
7	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$2.5 \times 10^{13}$	0.0	700
8	$OH + HO_2 \rightarrow H_2 O + O_2$	$2.0 \times 10^{13}$	0.0	1000
9f	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$1.51 \times 10^7$	1.3	-758
9b	$CO_2 + H \rightarrow CO + OH$	$1.57 \times 10^9$	1.3	22337
10f	$CH_4 + M^b \rightarrow CH_3 + H + M^b$	$6.3 \times 10^{14}$	0.0	104000
10b	$CH_3 + H + M^b \rightarrow CH_4 + M^b$	$5.20 \times 10^{12}$	0.0	-1310
11f	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	$2.2 \times 10^4$	3.0	8750
11b	$CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$	$9.57 \times 10^2$	3.0	8750
12f	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2 O$	$1.6 \times 10^6$	2.1	2460
12b	$CH_3 + H_2 O \rightarrow CH_4 + OH$	$3.02 \times 10^5$	2.1	17422
13	$CH_3 + O \rightarrow CH_2 O + H$	$6.8 \times 10^{13}$	0.0	0
14	$CH_2 O + H \rightarrow HCO + H_2$	$2.5 \times 10^{13}$	0.0	3991
15	$CH_2 O + OH \rightarrow HCO + H_2 O$	$3.0 \times 10^{13}$	0.0	1195
16	$HCO + H \rightarrow CO + H_2$	$4.0 \times 10^{13}$	0.0	0
17	$HCO + M \rightarrow CO + H + M$	$1.6 \times 10^{14}$	0.0	14700
18	$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3 O + O$	$7.0 \times 10^{12}$	0.0	25652
19	$CH_3 O + H \rightarrow CH_2 O + H_2$	$2.0 \times 10^{13}$	0.0	0
20	$CH_3 O + M \rightarrow CH_2 O + H + M$	$2.4 \times 10^{13}$	0.0	28812
21	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2 O_2 + O_2$	$2.0 \times 10^{12}$	0.0	0
22f	$H_2 O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	$1.3 \times 10^{17}$	0.0	45500
22b	$OH + OH + M \rightarrow H_2 O_2 + M$	$9.86 \times 10^{14}$	0.0	-5070
23f	$H_2 O_2 + OH \rightarrow H_2 O + HO_2$	$1.0 \times 10^{13}$	0.0	1800
23b	$H_2 O + HO_2 \rightarrow H_2 O_2 + OH$	$2.86 \times 10^{13}$	0.0	32790
24	$OH + H + M^a \rightarrow H_2 O + M^a$	$2.2 \times 10^{22}$	-2.0	0
25	$H + H + M^a \rightarrow H_2 + M^a$	$1.8 \times 10^{18}$	-1.0	0

$$w_{OH} = w_1 + w_2 - w_3 - 2w_4 + 2w_6 - w_8 - w_9 - w_{12} - w_{15} + 2w_{22} - w_{23} - w_{24}$$

$$w_{CH_2O} = w_{13} - w_{14} - w_{15} + w_{19} + w_{20}$$

$$w_{CH_3} = w_{10} + w_{11} + w_{12} - w_{13} - w_{18}$$

$$w_{HCO} = w_{14} + w_{15} - w_{16} - w_{17}$$

$$w_O = w_1 - w_2 + w_4 - w_{13} + w_{18}$$

$$w_{HO_2} = w_5 - w_6 - w_7 - w_8 - 2w_{21} + w_{23}$$

$$w_H = -w_1 + w_2 + w_3 - w_5 - w_6 - w_7 + w_9 + w_{10} - w_{11} + w_{13} - w_{14} \\ - w_{16} + w_{17} - w_{19} + w_{20} - w_{24} - 2w_{25}$$

$$w_{CH_3O} = w_{18} - w_{19} - w_{20}$$

$$w_{H_2O_2} = w_{21} - w_{22} - w_{23}$$

As espécies  $O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O_2$ ,  $CH_3O$  e  $HCO$  são assumidas estar em regime permanente e, portanto, as seguintes equações entre as taxas de reação  $w_j$  são obtidas

$$w_{24} = w_1 + w_2 - w_3 - 2w_4 + 2w_6 - w_8 - w_9 - w_{12} - w_{15} + 2w_{22} - w_{23}$$

$$w_{16} = w_{14} + w_{15} - w_{17}$$

$$w_2 = w_1 + w_4 - w_{13} + w_{18}$$

$$w_7 = w_5 - w_6 - w_8 - 2w_{21} + w_{23}$$

$$w_{19} = w_{18} - w_{20}$$

$$w_{22} = w_{21} - w_{23}$$

Definindo as taxas  $w_{ICH_4}$ ,  $w_{II CH_4}$ ,  $w_{III CH_4}$ ,  $w_{IV CH_4}$ ,  $w_{V CH_4}$  e  $w_{VI CH_4}$  como

$$w_{ICH_4} = w_{10} + w_{11} + w_{12}$$

$$w_{II CH_4} = w_{13} + w_{18}$$

$$w_{III CH_4} = w_{14} + w_{15}$$

$$w_{IV CH_4} = w_9$$

$$w_{VCH_4} = w_1 + w_6 + w_{18} + w_{21} - w_{23}$$

$$w_{VIC_{H_4}} = 2w_1 - w_3 - w_4 + w_5 + 2w_6 - w_8 - w_9 - w_{10} - w_{12} - w_{15} \\ - w_{17} + 2w_{18} - w_{20} + w_{21} - 2w_{23} + w_{25}$$

obtem-se as seguintes combinações lineares

$$w_{O_2} = -w_{VCH_4}$$

$$w_{CH_4} = -w_{ICH_4}$$

$$w_{CO_2} = w_{IVCH_4}$$

$$w_{H_2O} = -w_{IICH_4} - w_{IVCH_4} + 2w_{VCH_4}$$

$$w_{CO} = w_{III_{CH_4}} - w_{IVCH_4}$$

$$w_{H_2} = w_{ICH_4} + w_{IICH_4} + 2w_{III_{CH_4}} + w_{IVCH_4} - 3w_{VCH_4} + w_{VIC_{H_4}}$$

$$w_{CH_2O} = w_{IICH_4} - w_{III_{CH_4}}$$

$$w_{CH_3} = w_{ICH_4} - w_{IICH_4}$$

$$w_H = -w_{ICH_4} + w_{IICH_4} - 2w_{III_{CH_4}} + 2w_{VCH_4} - 2w_{VIC_{H_4}}$$

A estequiometria destas equações de balanço corresponde ao mecanismo global, de seis reações ( $ICH_4$  a  $VIC_{H_4}$ ), para o metano, como segue

Tabela 5.2: Mecanismo reduzido para a chama de metano.

	Reação	
$ICH_4$	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	
$IICH_4$	$CH_3 + H_2O \rightarrow CH_2O + H_2 + H$	
$III_{CH_4}$	$CH_2O + 2H \rightarrow CO + 2H_2$	
$IVCH_4$	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	
$I_{H_2}$	$V_{CH_4}$	$3H_2 + O_2 \rightarrow 2H + 2H_2O$
$II_{H_2}$	$VIC_{H_4}$	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$

### 5.3 Etanol

A cadeia principal da combustão do etanol foi mostrada na Figura 2.2.

Tabela 5.3: Mecanismo esqueleto para chamas de etanol (unidades: mol, cm<sup>3</sup>, s, K e cal/mol).

	Reação	$A$	$\beta$	$E$
1	$C_2H_5OH + OH = CH_3CHOH + H_2O$	$0.46E + 12$	0.15	0.
2	$C_2H_5OH + OH = CH_3CH_2O + H_2O$	$0.75E + 12$	0.30	1634.
3	$C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$	$0.18E + 15$	0.00	87000.
4	$CO + O = CO_2$	$0.62E + 15$	0.00	3000.
5	$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	$0.28E + 14$	0.09	66136.
6	$CH_3CHOH + O_2 = CH_3HCO + HO_2$	$0.48E + 15$	0.00	5017.
7	$HCO + O = CO + OH$	$0.30E + 14$	0.00	0.
8	$HCO + O_2 = CO + HO_2$	$0.76E + 13$	0.00	410.
9	$CO + O_2 = CO_2 + O$	$0.25E + 13$	0.00	47688.
10	$CH_3CH_2O + O_2 = CH_3HCO + HO_2$	$0.40E + 11$	0.00	1100.
11	$C_2H_2 + OH = CH_3 + CO$	$0.48E - 03$	4.00	-2000.
12	$CH_3 + OH = CH_3OH$	$0.87E + 14$	0.10	0.
13	$CH_3OH + OH = CH_3O + H_2O$	$0.26E + 07$	2.06	916.
14	$CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$	$0.63E + 11$	0.00	2600.
15	$CH_3HCO + O = CH_2HCO + OH$	$0.37E + 14$	-0.20	3556.
16	$CH_2CO + OH = CH_2OH + CO$	$0.37E + 13$	0.00	-1013.
17	$CH_2OH + OH = CH_2O + H_2O$	$0.10E + 14$	0.00	0.
18	$CH_2HCO + OH = CH_2CO + H_2O$	$0.30E + 14$	0.00	0.
19	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$	$0.34E + 10$	1.18	-447.
20	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$0.59E + 18$	-0.66	53150.
21	$H_2O_2 + M = OH + OH + M$	$0.31E + 20$	-1.37	51860.
22	$H_2 + OH = H_2O + H$	$0.22E + 09$	1.51	83430.
23	$OH + HO_2 = H_2O + O_2$	$0.29E + 14$	0.00	-500.
24	$H + O_2 + M = HO_2 + M$	$0.15E + 13$	0.60	0.
25	$H + H_2O = OH + H_2$	$0.94E + 09$	1.51	10580.
26	$O + H_2 = OH + H$	$0.51E + 05$	2.67	96292.

A hipótese de equilíbrio parcial é aplicada no mecanismo esqueleto para as reações 4, 7, 8, 12, 18 e 24 e, de forma a manter todas as espécies da cadeia principal, as espécies  $CH_3$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_2CO$ ,  $CH_3CHOH$ ,  $CH_3CH_2O$ ,  $CH_3O$ ,  $CH_2OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$  e  $O$  são colocadas em regime permanente. Estas hipóteses resultam no mecanismo de 10 reações entre 14 espécies, para chamas do etanol, mostrado na Tabela 5.4. As hipóteses adotadas são justificadas pela análise assintótica.

Tabela 5.4: Mecanismo reduzido (10 reações) para o etanol.

	Reação
<i>I</i>	$C_2H_5OH = CH_3HCO + H_2$
<i>II</i>	$C_2H_5OH + M = C_2H_4 + H_2O + M$
<i>III</i>	$CH_3HCO + H = CH_2HCO + H_2$
<i>IV</i>	$C_2H_4 + HCO = C_2H_2 + CH_2O + H$
<i>V</i>	$CH_2O + OH = H_2O + HCO$
<i>VI</i>	$CH_2HCO + OH = 2H_2 + 2CO$
<i>VII</i>	$C_2H_2 + 2O_2 = 2CO + 2OH$
<i>VIII</i>	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$
<i>IX</i>	$3H_2 + O_2 = 2H_2O + 2H$
<i>X</i>	$H + H + M = H_2 + M$

Para o conjunto de reações elementares apresentado na Tabela 5.3, considerando-se a PEA adotada, resultam as seguintes equações de balanço

$$w_{C_2H_5OH} = -w_1 - w_2 - w_5$$

$$w_{OH} = -w_1 - w_2 - w_{11} - w_{13} + w_{15} - w_{16} - w_{17} - w_{19} + 2w_{21} - w_{22} \\ - w_{23} + w_{25} + w_{26}$$

$$w_{CH_3CHOH} = w_1 - w_6$$

$$w_{H_2O} = w_1 + w_2 + w_5 + w_{13} + w_{17} + w_{19} + w_{22} + w_{23} - w_{25}$$

$$w_{CH_3CH_2O} = w_2 - w_{10}$$

$$w_{C_2H_4} = -w_3 + w_5$$

$$w_{C_2H_2} = w_3 - w_{11}$$

$$w_{H_2} = w_3 - w_{22} + w_{25} - w_{26}$$

$$w_{CO} = -w_9 + w_{11} + w_{16}$$

$$w_O = w_9 - w_{15} - w_{26}$$

$$w_{CO_2} = w_9$$

$$w_{O_2} = -w_6 - w_9 - w_{10} - w_{14} + w_{20} + w_{23}$$

$$w_{CH_3HCO} = w_6 + w_{10} - w_{15}$$

$$w_{HO_2} = w_6 + w_{10} + w_{14} - 2w_{20} - w_{23}$$

$$w_{HCO} = w_{19}$$

$$w_{CH_3} = w_{11}$$

$$w_{CH_3OH} = -w_{13}$$

$$w_{CH_3O} = w_{13} - w_{14}$$

$$w_{CH_2O} = w_{14} + w_{17} - w_{19}$$

$$w_{CH_2HCO} = w_{15}$$

$$w_{CH_2CO} = -w_{16}$$

$$w_{CH_2OH} = w_{16} - w_{17}$$

$$w_{H_2O_2} = w_{20} - w_{21}$$

$$w_H = w_{22} - w_{25} + w_{26}$$

A hipótese de regime permanente para as espécies  $CH_3$ ,  $CH_3OH$ ,  $CH_2CO$ ,  $CH_3CHOH$ ,  $CH_3CH_2O$ ,  $CH_3O$ ,  $CH_2OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$  e  $O$  conduz às seguintes equações algébricas entre as taxas de reação  $w_j$

$$w_{11} = w_{13} = w_{16} = w_{14} = w_{17} = 0$$

$$w_6 = w_1$$

$$w_{10} = w_2$$

$$w_{21} = w_{20}$$

$$w_{15} = w_9 - w_{26}$$

$$w_{23} = w_1 + w_2 - 2w_{20}$$

Fazendo as taxas  $w_I, w_{II}, w_{III}, w_{IV}, w_V, w_{VI}, w_{VII}, w_{VIII}, w_{IX}$  e  $w_X$  iguais a

$$w_I = 2w_1 + 2w_2 - 0.5w_3 - 0.5w_9 - 2w_{20} + 0.5w_{22} - 0.5w_{25}$$

$$w_{II} = -w_1 - w_2 + 0.5w_3 + w_5 + 0.5w_9 + 2w_{20} - 0.5w_{22} + 0.5w_{25}$$

$$w_{III} = w_1 + w_2 - 0.5w_3 + 0.5w_9 - 2w_{20} + 0.5w_{22} - 0.5w_{25} - w_{26}$$

$$w_{IV} = -w_1 - w_2 + 1.5w_3 + 0.5w_9 + 2w_{20} - 0.5w_{22} + 0.5w_{25}$$

$$w_V = -w_1 - w_2 + 1.5w_3 + 0.5w_9 + w_{19} + 2w_{20} - 0.5w_{22} + 0.5w_{25}$$

$$w_{VI} = w_1 + w_2 - 0.5w_3 - 0.5w_9 - 2w_{20} + 0.5w_{22} - 0.5w_{25}$$

$$w_{VII} = -w_1 - w_2 + 0.5w_3 + 0.5w_9 + 2w_{20} - 0.5w_{22} + 0.5w_{25}$$

$$w_{VIII} = w_9$$

$$w_{IX} = 2w_1 + 2w_2 - w_3 - 3w_{20} + w_{22} - w_{25}$$

$$w_X = w_1 + w_2 - w_{20}$$

são obtidas as seguintes relações

$$w_{C_2H_5OH} = -w_I - w_{II}$$

$$w_{OH} = -w_V - w_{VI} + 2w_{VII}$$

$$w_{H_2O} = w_{II} + w_V - w_{VIII} + 2w_{IX}$$

$$w_{C_2H_4} = w_{II} - w_{IV}$$

$$w_{C_2H_2} = w_{IV} - w_{VII}$$

$$w_{H_2} = +w_I + w_{III} + 2w_{VI} + w_{VIII} - 3w_{IX} + w_X$$



$$w_{CO} = +2w_{VI} + 2w_{VII} - w_{VIII}$$

$$w_{CO_2} = w_{VIII}$$

$$w_{O_2} = -2w_{VII} - w_{IX}$$

$$w_{CH_3HCO} = w_I - w_{III}$$

$$w_{HCO} = -w_{IV} + w_V$$

$$w_{CH_2O} = w_{IV} - w_V$$

$$w_{CH_2HCO} = w_{III} - w_{VI}$$

$$w_H = -w_{III} + w_{IV} + 2w_{IX} - 2w_X$$

A estequiometria destas equações de balanço corresponde ao mecanismo global de dez reações para o etanol, formado pelas reações *I* - *X* da Tabela 5.4. Dependendo da necessidade e das condições da simulação numérica, mecanismos menores podem ser obtidos, como apresentado para o etanol em [23], onde um mecanismo de cinco reações entre 8 espécies é obtido.

## 5.4 Metanoato de Metila

Para o conjunto de 43 reações elementares apresentado na Tabela 5.5, as quais envolvem 23 espécies, são obtidas as seguintes equações do balanço

$$w_{CH_3OCHO} = -w_1 - w_5 - w_6 - w_7 - w_8 - w_9 - w_{10} - w_{11} + w_{15}$$

$$w_{OH} = -w_1 - w_2 - w_3 - w_{11} + w_{13} - w_{18} - w_{20} - w_{21} - w_{22} + w_{28} \\ - w_{29} + w_{32} - w_{34} + w_{37} + 2w_{38} + w_{39} + w_{40} + 2w_{41} - w_{42}$$

$$w_{H_2O} = w_1 + w_2 + w_{11} + w_{20} + w_{21} + w_{22} + w_{29} + w_{34} + w_{37} - w_{41} + w_{42}$$

Tabela 5.5: Mecanismo Esqueleto do MF (unidades: mol, cm<sup>3</sup>, s, K e cal/mol).

MB	MF	Reação	<i>A</i>	<i>β</i>	<i>E</i>
44	1	$CH_3OCHO + OH = H_2O + CH_2OCHO$	$0.52E + 10$	0.97	1590
2	2	$HCO + OH = CO + H_2O$	$0.10E + 15$	0.00	0
3	3	$CO + OH = CO_2 + H$	$0.14E + 00$	1.95	-1347
4	4	$CH_2 + H = CH + H_2$	$0.10E + 19$	-1.56	0
45	5	$CH_3OCHO + CH_3O = CH_3OH + CH_2OCHO$	$0.16E + 12$	0.00	7000
-	6	$CH_3OCHO + HO_2 = H_2O_2 + CH_2OCHO$	$0.84E + 13$	0.00	20440
46	7	$CH_3OCHO + H = H_2 + CH_3OCO$	$0.65E + 06$	2.40	4471
-	8	$CH_3OCHO + O_2 = HO_2 + CH_2OCHO$	$0.30E + 14$	0.00	52800
-	9	$CH_3OCHO + HO_2 = H_2O_2 + CH_3OCO$	$0.28E + 13$	0.00	17690
-	10	$CH_3OCHO + O_2 = HO_2 + CH_3OCO$	$0.10E + 14$	0.00	31050
47	11	$CH_3OCHO + OH = H_2O + CH_3OCO$	$0.23E + 08$	1.61	-35
48	12	$CH_2OCHO = CH_3OCO$	$0.26E + 12$	-0.03	38180
49	13	$CH_3OCO + HO_2 = OH + CH_3O_2 + CO$	$0.70E + 13$	0.00	-1000
50	14	$CH_3OCO + CH_3O_2 = CH_3O + CH_3O_2 + CO$	$0.70E + 13$	0.00	-1000
51	15	$CH_3OCO + H = CH_3OCHO$	$0.10E + 15$	0.00	0
52	16	$CH_3O_2 + CH_3 = CH_3O + CH_3O$	$0.70E + 13$	0.00	-1000
53	17	$C_2H + O_2 = HCO + CO$	$0.24E + 13$	0.00	0
-	18	$CH_3 + OH = CH_2O + H_2$	$0.22E + 14$	0.00	4300
-	19	$CH_3 + H = CH_2 + H_2$	$0.90E + 14$	0.00	15100
54	20	$CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$	$0.30E + 07$	2.00	2500
55	21	$CH_2 + OH = CH + H_2O$	$0.11E + 08$	2.00	3000
56	22	$CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$	$0.71E + 07$	1.80	-596
-	23	$CH_3OH + H = CH_3O + H_2$	$0.36E + 13$	0.00	6095
57	24	$CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$	$0.55E + 11$	0.00	2424
58	25	$CH + O_2 = HCO + O$	$0.33E + 14$	0.00	0
59	26	$CH_2OH + M = CH_2O + H + M$	$0.28E + 15$	-0.73	32820
-	27	$CH_2O + H = HCO + H_2$	$0.93E + 09$	1.50	2976
60	28	$CH_2O + O = HCO + OH$	$0.42E + 12$	0.57	2762
-	29	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$	$0.34E + 10$	1.18	-447
61	30	$HCO + H = CO + H_2$	$0.73E + 14$	0.00	0
62	31	$HCO + HO_2 = CH_2O + O_2$	$0.30E + 11$	0.33	-3861
63	32	$CO + HO_2 = CO_2 + OH$	$0.30E + 14$	0.00	23000
64	33	$CO + CH_3O = CH_3OCO$	$0.15E + 12$	0.00	3000
65	34	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	$0.10E + 13$	0.00	0
-	35	$H_2O_2 + O_2 = HO_2 + HO_2$	$0.59E + 18$	-0.66	53150
-	36	$H_2O_2 + H = H_2 + HO_2$	$0.48E + 14$	0.00	7950
66	37	$H_2O_2 + H = H_2O + OH$	$0.24E + 14$	0.00	3970
67	38	$HO_2 + H = OH + OH$	$0.71E + 14$	0.00	300
68	39	$H + O_2 = O + OH$	$0.20E + 15$	0.00	16540
69	40	$O + H_2 = H + OH$	$0.51E + 05$	2.67	6292
70	41	$O + H_2O = OH + OH$	$0.30E + 07$	2.02	13400
71	42	$OH + H_2 = H + H_2O$	$0.22E + 09$	1.51	3430
72	43	$H + O_2 = HO_2$	$0.15E + 13$	0.60	0

$$w_{CH_2OCHO} = +w_1 + w_5 + w_6 + w_8 - w_{12}$$

$$w_{HCO} = -w_2 + w_{17} + w_{25} + w_{27} + w_{28} + w_{29} - w_{30} - w_{31}$$

$$w_{CO} = w_2 - w_3 + w_{13} + w_{14} + w_{17} + w_{30} - w_{32} - w_{33}$$

$$w_{CO_2} = w_3 + w_{32}$$

$$w_H = w_3 - w_4 - w_7 - w_{15} - w_{19} - w_{23} + w_{26} - w_{27} - w_{30} - w_{36} - w_{37} \\ - w_{38} - w_{39} + w_{40} + w_{42} - w_{43}$$

$$w_{CH_2} = -w_4 + w_{19} + w_{20} - w_{21}$$

$$w_{CH} = w_4 + w_{21} - w_{25}$$

$$w_{H_2} = w_4 + w_7 + w_{18} + w_{19} + w_{23} + w_{27} + w_{30} + w_{36} - w_{40} - w_{42}$$

$$w_{CH_3O} = -w_5 + w_{14} + 2w_{16} + w_{23} - w_{24} - w_{33}$$

$$w_{CH_3OH} = w_5 - w_{22} - w_{23}$$

$$w_{HO_2} = -w_6 + w_8 - w_9 + w_{10} - w_{13} + w_{24} - w_{31} - w_{32} + w_{34} + 2w_{35} \\ + w_{36} - w_{38} + w_{43}$$

$$w_{H_2O_2} = w_6 + w_9 - w_{34} - w_{35} - w_{36} - w_{37}$$

$$w_{CH_3OCO} = w_7 + w_9 + w_{10} + w_{11} + w_{12} - w_{13} - w_{14} - w_{15} + w_{33}$$

$$w_{O_2} = -w_8 - w_{10} - w_{17} - w_{24} - w_{25} + w_{31} - w_{35} - w_{39} - w_{43}$$

$$w_{CH_3O_2} = w_{13} - w_{16}$$

$$w_{CH_3} = -w_{16} - w_{18} - w_{19} - w_{20}$$

$$w_{C_2H} = -w_{17}$$

$$w_{CH_2O} = w_{18} + w_{24} + w_{26} - w_{27} - w_{28} - w_{29} + w_{31}$$

$$w_{CH_2OH} = w_{22} - w_{26}$$

$$w_O = w_{25} - w_{28} + w_{39} - w_{40} - w_{41}$$

A hipótese de regime permanente para as espécies  $CH$ ,  $C_2H$ ,  $CH_3O_2$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $OH$ ,  $CH_2OCHO$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$  e  $O$  conduz às seguintes equações algébricas entre as taxas de reação  $w_j$

$$w_{17} = 0$$

$$w_{16} = w_{13}$$

$$w_{26} = w_{22}$$

$$w_{25} = w_{19} + w_{20}$$

$$w_{21} = -w_4 + w_{19} + w_{20}$$

$$w_{18} = -w_{13} - w_{19} - w_{20}$$

$$w_1 = -w_5 - w_6 - w_8 + w_{12}$$

$$w_{28} = w_{19} + w_{20} + w_{39} - w_{40} - w_{41}$$

$$w_{37} = w_6 + w_9 - w_{34} - w_{35} - w_{36}$$

$$w_{38} = -w_6 + w_8 - w_9 + w_{10} - w_{13} + w_{24} - w_{31} - w_{32} + w_{34} + 2w_{35} + w_{36} + w_{43}$$

$$w_2 = -w_3 + w_4 + w_5 + 3w_8 - w_9 + 2w_{10} - w_{11} - w_{12} + w_{19} - w_{22} + 2w_{24} \\ - w_{29} - 2w_{31} - w_{32} + 3w_{35} + w_{36} + 2w_{39} + w_{41} - w_{42} + 2w_{43}$$

Definindo as taxas  $w_{IMF}$ ,  $w_{IIMF}$ ,  $w_{IIIMF}$ ,  $w_{IVMF}$ ,  $w_{VMF}$ ,  $w_{VIMF}$ ,  $w_{VIIMF}$ ,  $w_{VIIIMF}$  e  $w_{IXMF}$  como

$$w_{IMF} = w_7 + w_9 + w_{10} + w_{11} + w_{12} - w_{15}$$

$$w_{IIMF} = w_{13} + w_{14} - w_{33}$$

$$w_{III_{MF}} = -w_5 + w_{13} + w_{14} + w_{22} + w_{23} - w_{33}$$

$$w_{IV_{MF}} = -w_{13} + w_{22} + w_{24}$$

$$w_{V_{MF}} = 2w_{19} + 2w_{20} + w_{27} + w_{29} - w_{31} + w_{39} - w_{40} - w_{41}$$

$$w_{VI_{MF}} = -w_3 + w_4 + w_5 + 3w_8 - w_9 + 2w_{10} - w_{11} - w_{12} + w_{19} - w_{22} + 2w_{24} \\ - w_{29} + w_{30} - 2w_{31} - w_{32} + 3w_{35} + w_{36} + 2w_{39} + w_{41} - w_{42} + 2w_{43}$$

$$w_{VII_{MF}} = w_3 + w_{32}$$

$$w_{VIII_{MF}} = w_8 + w_{10} + w_{19} + w_{20} + w_{24} - w_{31} + w_{35} + w_{39} + w_{43}$$

$$w_{IX_{MF}} = w_7 + w_9 + w_{10} + w_{11} + w_{12} - 2w_{13} - w_{14} + 2w_{19} + 2w_{20} + w_{24} \\ + w_{27} + w_{29} - w_{31} + w_{33} + w_{39} - w_{40} - w_{41} + w_{43}$$

obtem-se as seguintes combinações lineares

$$w_{CH_3OCHO} = -w_{I_{MF}}$$

$$w_{H_2O} = -w_{VII_{MF}} + 2w_{VIII_{MF}}$$

$$w_{HCO} = w_{V_{MF}} - w_{VI_{MF}}$$

$$w_{CO} = w_{II_{MF}} + w_{VI_{MF}} - w_{VII_{MF}}$$

$$w_{CO_2} = w_{VII_{MF}}$$

$$w_H = w_{I_{MF}} - w_{II_{MF}} - w_{III_{MF}} + w_{IV_{MF}} + w_{V_{MF}} - w_{VI_{MF}} + 2w_{VIII_{MF}} \\ - 2w_{IX_{MF}}$$

$$w_{H_2} = w_{III_{MF}} + w_{VI_{MF}} + w_{VII_{MF}} - 3w_{VIII_{MF}} + w_{IX_{MF}}$$

$$w_{CH_3O} = w_{III_{MF}} - w_{IV_{MF}}$$

$$w_{CH_3OH} = w_{II_{MF}} - w_{III_{MF}}$$

$$w_{CH_3OCO} = w_{I_{MF}} - w_{II_{MF}}$$

$$w_{O_2} = -w_{VIII_{MF}}$$

$$w_{CH_2O} = w_{IV_{MF}} - w_{V_{MF}}$$

A estequiometria destas equações de balanço corresponde ao mecanismo reduzido de dez reações ( $I_{MF}$  a  $IX_{MF}$  na Tabela 5.6) para o MF.

Tabela 5.6: Mecanismo reduzido (14 reações) para o MB.

	Reação
	$C_5H_{10}O_2 + 1.5O_2 + 3CO = CH_3OCHO + C_4H_6O_2 + 2CO_2$
	$C_4H_6O_2 + CH_2O + 3H = C_2H_3CO + C_2H_4 + 2H_2O$
	$C_2H_4 + HCO = C_2H_2 + CH_2O + H$
	$C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2$
	$C_2H_3CO + O_2 = H_2 + 3CO + H$
$I_{MF}$	$VI_{MB} \quad CH_3OCHO = CH_3OCO + H$
$II_{MF}$	$VII_{MB} \quad CH_3OCO + H = CH_3OH + CO$
$III_{MF}$	$VIII_{MB} \quad CH_3OH + H = CH_3O + H_2$
$IV_{MF}$	$IX_{MB} \quad CH_3O = CH_2O + H$
$V_{MF}$	$X_{MB} \quad CH_2O = HCO + H$
$VI_{MF}$	$XI_{MB} \quad HCO + H = H_2 + CO$
$VII_{MF}$	$XII_{MB} \quad CO + H_2O = CO_2 + H_2$
$VIII_{MF}$	$XIII_{MB} \quad 3H_2 + O_2 = 2H_2O + 2H$
$IX_{MF}$	$XIV_{MB} \quad H + H + M = H_2 + M$

## 5.5 Butanoato de Metila

Com base na cadeia principal do MB, o mecanismo reduzido para o MF é considerado ser um submecanismo do modelo reduzido para a combustão do MB. O mecanismo de 14 reações obtido é verificado através da análise assintótica.

Os conjuntos de reações elementares referentes ao MB, apresentados nas Tabelas 5.5 e 5.7 formam um mecanismo esqueleto de 72 reações envolvendo 42 espécies. Para este, são obtidas as seguintes equações do balanço químico

$$w_{C_5H_{10}O_2} = -w_1 - w_5 - w_6 - w_7 - w_8$$

Tabela 5.7: Reações complementares para o mecanismo esqueleto do MB (unidades: mol, cm<sup>3</sup>, s, K e cal/mol).

	Reação	$A$	$\beta$	$E$
1	$C_5H_{10}O_2 = CO_2 + nC_3H_7 + CH_3$	$0.50E + 17$	0.00	86800
5	$C_5H_{10}O_2 = CH_2CO + CH_3O + C_2H_5$	$0.50E + 17$	0.00	85200
6	$C_5H_{10}O_2 = CH_3OCO + nC_3H_7$	$0.50E + 17$	0.00	89900
7	$C_5H_{10}O_2 + H = CH_3OCHO + nC_3H_7$	$0.10E + 11$	0.00	4000
8	$C_5H_{10}O_2 + H = C_5H_9O_2 + H_2$	$0.10E + 13$	0.00	7925
9	$C_5H_9O_2 = C_5H_8O_2 + H$	$0.10E + 15$	0.00	42000
10	$C_5H_9O_2 = C_2H_4 + CH_3O + CH_2CO$	$0.11E + 15$	0.00	33000
11	$C_5H_8O_2 = C_3H_5 + CO_2 + CH_3$	$0.50E + 17$	0.00	82000
12	$C_5H_8O_2 = C_3H_5 + CH_3OCO$	$0.35E + 16$	0.00	84439
13	$C_5H_8O_2 + OH = CH_3CHO + CH_2CO + CH_3O$	$0.10E + 10$	0.00	0
14	$C_5H_8O_2 + H = C_4H_6O_2 + CH_3$	$0.12E + 11$	0.00	2000
15	$C_5H_8O_2 + H = C_2H_4 + CH_2CO + CH_3O$	$0.10E + 11$	0.00	2000
16	$C_4H_6O_2 = C_2H_3 + CH_3 + CO_2$	$0.20E + 17$	0.00	85000
17	$C_4H_6O_2 + OH = C_2H_4 + CO_2 + CH_3O$	$0.10E + 10$	0.00	0
18	$C_4H_6O_2 + OH = CH_2O + CH_2CO + CH_3O$	$0.10E + 10$	0.00	0
19	$C_4H_6O_2 + H = C_2H_3CHO + CH_3O$	$0.20E + 11$	0.00	3000
20	$nC_3H_7 = H + C_3H_6$	$2.67E + 15$	-0.64	36820
21	$C_3H_6 + O = C_3H_5 - a + OH$	$5.24E + 11$	0.70	5884
22	$C_3H_5 - a + HO_2 = C_2H_3 + CH_2O + OH$	$1.00E - 18$	0.00	0
23	$C_3H_5 - a + O_2 = C_2H_3CHO + OH$	$2.47E + 13$	-0.44	23020
24	$C_3H_4 - a + O = C_2H_4 + CO$	$7.80E + 12$	0.00	1600
25	$C_2H_5 + O = CH_3CHO + H$	$5.00E + 13$	0.00	0
26	$C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$	$2.02E + 13$	0.00	5955
27	$C_2H_3 + O_2 = C_2H_2 + HO_2$	$5.19E - 15$	-1.26	3310
28	$C_2H_2 + OH = C_2H + H_2O$	$3.37E + 07$	2.00	14000
29	$C_2H + O = CO + CH$	$1.81E + 13$	0.00	0
30	$CH_2 + O_2 = CO_2 + H + H$	$3.29E + 21$	-3.30	2868
31	$CH_2 + O_2 = CO + H_2O$	$7.28E + 19$	-2.54	1809
32	$C_2H_3CHO + OH = C_2H_3CO + H_2O$	$9.24E + 06$	1.50	-962
33	$C_2H_3CHO + O = C_2H_3CO + OH$	$5.94E + 12$	0.00	1868
34	$C_2H_3CHO + HO_2 = C_2H_3CO + H_2O_2$	$3.01E + 12$	0.00	11930
35	$C_2H_3CHO + CH_3 = C_2H_3CO + CH_4$	$2.61E + 06$	1.78	5911
36	$C_2H_3CO = C_2H_3 + CO$	$2.04E + 14$	0.40	31450
37	$CH_3CHO + OH = CH_3CO + H_2O$	$2.00E + 06$	1.80	1300
38	$CH_3CHO + O = CH_3CO + OH$	$5.94E + 12$	0.00	1868
39	$CH_3CHO + HO_2 = CH_3CO + H_2O_2$	$3.01E + 12$	0.00	11930
40	$CH_2CO + H = CH_3 + CO$	$1.10E + 13$	0.00	3400
41	$CH_2CO + O = CH_2 + CO_2$	$1.75E + 12$	0.00	1350
42	$CH_2CO + OH = CH_2OH + CO$	$3.73E + 12$	0.00	-1013
43	$CO_2 + CH_3 = CH_3OCO$	$1.50E + 11$	0.00	36730

$$w_{CO_2} = w_1 + w_3 + w_{11} + w_{16} + w_{17} + w_{30} + w_{41} - w_{43} + w_{63}$$

$$w_{nC_3H_7} = w_1 + w_6 + w_7 - w_{20}$$

$$w_{CH_3} = w_1 + w_{11} + w_{14} + w_{16} - w_{35} + w_{40} - w_{43} - w_{52} - w_{54}$$

$$w_{HCO} = -w_2 + w_{53} + w_{58} + w_{60} - w_{61} - w_{62}$$

$$\begin{aligned} w_{OH} = & -w_2 - w_3 - w_{13} - w_{17} - w_{18} + w_{21} + w_{22} + w_{23} - w_{26} - w_{28} - w_{32} \\ & + w_{33} - w_{37} + w_{38} - w_{42} - w_{44} - w_{47} + w_{49} - w_{54} - w_{55} - w_{56} + w_{60} \\ & + w_{63} - w_{65} + w_{66} + 2w_{67} + w_{68} + w_{69} + 2w_{70} - w_{71} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{CO} = & w_2 - w_3 + w_{24} + w_{29} + w_{31} + w_{36} + w_{40} + w_{42} + w_{49} + w_{50} + w_{53} \\ & + w_{61} - w_{63} - w_{64} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{H_2O} = & w_2 + w_{26} + w_{28} + w_{31} + w_{32} + w_{37} + w_{44} + w_{47} + w_{54} + w_{55} \\ & + w_{56} + w_{65} + w_{66} - w_{70} + w_{71} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_H = & w_3 - w_4 - w_7 - w_8 + w_9 - w_{14} - w_{15} - w_{19} + w_{20} + w_{25} + 2w_{30} - w_{40} \\ & - w_{46} - w_{51} + w_{59} - w_{61} - w_{66} - w_{67} - w_{68} + w_{69} + w_{71} - w_{72} \end{aligned}$$

$$w_{CH_2} = -w_4 - w_{30} - w_{31} + w_{41} + w_{54} - w_{55}$$

$$w_{CH} = w_4 + w_{29} + w_{55} - w_{58}$$

$$w_{H_2} = w_4 + w_8 + w_{46} + w_{61} - w_{69} - w_{71}$$

$$w_{CH_2CO} = w_5 + w_{10} + w_{13} + w_{15} + w_{18} - w_{40} - w_{41} - w_{42}$$

$$w_{CH_3O} = w_5 + w_{10} + w_{13} + w_{15} + w_{17} + w_{18} + w_{19} - w_{45} + w_{50} + 2w_{52} - w_{57} - w_{64}$$

$$w_{C_2H_5} = w_5 - w_{25}$$

$$w_{CH_3OCO} = w_6 + w_{12} + w_{43} + w_{46} + w_{47} + w_{48} - w_{49} - w_{50} - w_{51} + w_{64}$$

$$w_{CH_3OCHO} = w_7 - w_{44} - w_{45} - w_{46} - w_{47} + w_{51}$$



$$w_{C_5H_9O_2} = w_8 - w_9 - w_{10}$$

$$w_{C_5H_8O_2} = w_9 - w_{11} - w_{12} - w_{13} - w_{14} - w_{15}$$

$$w_{C_2H_4} = w_{10} + w_{15} + w_{17} + w_{24} - w_{26}$$

$$w_{C_3H_5} = w_{11} + w_{12}$$

$$w_{CH_3CHO} = w_{13} + w_{25} - w_{37} - w_{38} - w_{39}$$

$$w_{C_4H_6O_2} = w_{14} - w_{16} - w_{17} - w_{18} - w_{19}$$

$$w_{C_2H_3} = w_{16} + w_{22} + w_{26} - w_{27} + w_{36}$$

$$w_{CH_2O} = w_{18} + w_{22} + w_{57} + w_{59} - w_{60} + w_{62}$$

$$w_{C_2H_3CHO} = w_{19} + w_{23} - w_{32} - w_{33} - w_{34} - w_{35}$$

$$w_{C_3H_6} = w_{20} - w_{21}$$

$$w_O = -w_{21} - w_{24} - w_{25} - w_{29} - w_{33} - w_{38} - w_{41} + w_{58} - w_{60} + w_{68} - w_{69} - w_{70}$$

$$w_{C_3H_5-a} = w_{21} - w_{22} - w_{23}$$

$$w_{HO_2} = -w_{22} + w_{27} - w_{34} - w_{39} - w_{49} + w_{57} - w_{62} - w_{63} + w_{65} - w_{67} + w_{72}$$

$$w_{O_2} = -w_{23} - w_{27} - w_{30} - w_{31} - w_{53} - w_{57} - w_{58} + w_{62} - w_{68} - w_{72}$$

$$w_{C_3H_4-a} = -w_{24}$$

$$w_{C_2H_2} = w_{27} - w_{28}$$

$$w_{C_2H} = w_{28} - w_{29} - w_{53}$$

$$w_{C_2H_3CO} = w_{32} + w_{33} + w_{34} + w_{35} - w_{36}$$

$$w_{H_2O_2} = w_{34} + w_{39} - w_{65} - w_{66}$$

$$w_{CH_4} = w_{35}$$

$$w_{CH_3CO} = w_{37} + w_{38} + w_{39}$$

$$w_{CH_2OH} = w_{42} + w_{56} - w_{59}$$

$$w_{CH_2OCHO} = w_{44} + w_{45} - w_{48}$$

$$w_{CH_3OH} = w_{45} - w_{56}$$

$$w_{CH_3O_2} = w_{49} - w_{52}$$

Aplicando-se QSSA às espécies  $CH$ ,  $C_2H$ ,  $CH_3O_2$ ,  $CH_2OH$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $OH$ ,  $H_2O_2$ ,  $HO_2$ ,  $O$ ,  $C_3H_5 - a$ ,  $C_3H_4 - a$ ,  $C_3H_5$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_6$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_3$ ,  $C_5H_9O_2$ ,  $C_5H_8O_2$ ,  $CH_3CO$ ,  $CH_3CHO$ ,  $CH_2CO$ ,  $C_2H_3CHO$ ,  $CH_2OCHO$  e  $nC_3H_7$  são obtidas as seguintes equações algébricas entre as taxas de reação  $w_j$

$$w_{24} = w_{35} = 0$$

$$w_{25} = w_5$$

$$w_{11} = -w_{12}$$

$$w_{21} = w_1 + w_6 + w_7$$

$$w_{52} = w_{49}$$

$$w_{10} = w_8 - w_9$$

$$w_{23} = w_1 + w_6 + w_7 - w_{22}$$

$$w_{29} = w_{28} - w_{53}$$

$$w_{38} = -w_{37} - w_{39}$$

$$w_{59} = w_8 - w_9 + w_{15} + w_{18} - w_{40} - w_{41} + w_{56}$$

$$w_{44} = -w_{45} + w_{48}$$

$$w_{20} = w_1 + w_6 + w_7$$

$$w_{58} = w_1 + w_5 + w_9 - w_{12} - w_{15} + w_{16} + w_{28} - w_{30} - w_{31} + w_{40} + w_{41} - w_{43} \\ - w_{49} - w_{53}$$

$$w_{66} = w_{34} + w_{39} - w_{65}$$

$$w_{13} = -w_5$$

$$w_{27} = w_{16} + w_{22} + w_{26} + w_{36}$$

$$w_{55} = w_1 - w_4 + w_5 + w_9 - w_{12} - w_{15} + w_{16} - w_{30} - w_{31} + w_{40} + w_{41} - w_{43} - w_{49}$$

$$w_{14} = w_5 + w_9 - w_{15}$$

$$w_{33} = w_1 + w_6 + w_7 + w_{19} - w_{22} - w_{32} - w_{34}$$

$$w_{42} = w_8 - w_9 + w_{15} + w_{18} - w_{40} - w_{41}$$

$$w_{54} = w_1 + w_5 + w_9 - w_{12} - w_{15} + w_{16} + w_{40} - w_{43} - w_{49}$$

$$w_{67} = w_{16} + w_{26} - w_{34} + w_{36} - w_{39} - w_{49} + w_{57} - w_{62} - w_{63} + w_{65} + w_{72}$$

$$w_{60} = -w_1 - 2w_6 - 2w_7 + w_9 - w_{12} - w_{15} + w_{16} - w_{19} + w_{22} - w_{30} - w_{31} \\ + w_{32} + w_{34} + w_{37} + w_{39} + w_{40} - w_{43} - w_{49} + w_{68} - w_{69} - w_{70}$$

$$w_2 = -w_3 + w_4 - w_5 + w_6 + w_7 - w_8 + w_{12} + w_{16} - w_{17} - 2w_{18} + w_{26} - w_{28} \\ - w_{32} - w_{34} + 2w_{36} - w_{37} - w_{39} + w_{43} + w_{45} - w_{47} - w_{48} - w_{56} + 2w_{57} \\ - 2w_{62} - w_{63} + 2w_{68} + w_{70} - w_{71} + 2w_{72}$$

Ao fazer as taxas  $w_{I_{MB}}$  -  $w_{XV_{MB}}$  iguais a

$$w_{I_{MB}} = w_1 + w_5 + w_6 + w_7 + w_8$$

$$w_{II_{MB}} = w_1 + w_6 + w_7 + w_8 - w_9 + w_{15} + w_{16} + w_{17} + w_{18} + w_{19}$$

$$w_{III_{MB}} = w_1 + w_6 + w_7 + w_{16} + w_{18} + w_{19} + w_{26}$$

$$w_{IV_{MB}} = w_1 + w_6 + w_7 + w_{18} + w_{19} - w_{22} + w_{28} - w_{36}$$

$$w_{V_{MB}} = w_8 - w_9 + w_{15} + w_{16} + w_{17} + w_{18} + w_{22} + w_{36}$$

$$w_{VI_{MB}} = w_1 + w_5 + w_6 + w_8 + w_{46} + w_{47} + w_{48} - w_{51}$$

$$w_{VII_{MB}} = w_1 + w_5 + w_8 - w_{12} - w_{43} + w_{49} + w_{50} - w_{64}$$

$$w_{VIII_{MB}} = w_1 + w_5 + w_8 - w_{12} - w_{43} - w_{45} + w_{49} + w_{50} + w_{56} - w_{64}$$

$$w_{IX_{MB}} = w_1 + w_5 + w_9 - w_{12} - w_{15} - w_{17} - w_{18} - w_{19} - w_{43} - w_{49} + w_{56} + w_{57}$$

$$\begin{aligned} w_{X_{MB}} = & w_5 - 2w_6 - 2w_7 - 2w_8 + 4w_9 - 2w_{12} - 4w_{15} + w_{16} - 2w_{17} - 3w_{18} \\ & - 2w_{19} + w_{26} - w_{30} - w_{31} + w_{32} + w_{34} + w_{37} + w_{39} + 2w_{40} + w_{41} \\ & - 2w_{43} - 2w_{49} - w_{62} + w_{68} - w_{69} - w_{70} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{XI_{MB}} = & -w_1 - w_3 + w_4 - w_5 - 3w_8 + 2w_9 + w_{12} - 2w_{15} - w_{16} - 3w_{17} - 6w_{18} \\ & - 2w_{19} - w_{22} + w_{26} - 2w_{28} + w_{30} + w_{31} - w_{32} - w_{34} + 2w_{36} - w_{37} - w_{39} \\ & + w_{43} + w_{45} - w_{47} - w_{48} - w_{56} + 2w_{57} + w_{61} - 2w_{62} - w_{63} + 2w_{68} + w_{70} \\ & - w_{71} + 2w_{72} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{XII_{MB}} = & -w_1 + w_3 - 2w_5 - 2w_6 - 2w_7 - 2w_8 - w_{12} + w_{16} + w_{17} + w_{30} + w_{41} \\ & - w_{43} + w_{63} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{XIII_{MB}} = & -0.5w_1 - 0.5w_5 - 1.5w_6 - 1.5w_7 - 2.5w_8 + 2w_9 - w_{12} - 2w_{15} + w_{16} \\ & - w_{17} - 2w_{18} - w_{19} + w_{26} + w_{36} + w_{40} + w_{41} - w_{43} - w_{49} + w_{57} \\ & - w_{62} + w_{68} + w_{72} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} w_{XIV_{MB}} = & -1.5w_1 + 0.5w_5 - 3.5w_6 - 3.5w_7 - 3.5w_8 + 5w_9 - 2w_{12} - 5w_{15} \\ & + 2w_{16} - 2w_{17} - 2w_{18} - 2w_{19} + w_{22} + 2w_{26} + w_{28} - 2w_{30} - w_{31} + w_{32} \\ & + w_{34} + w_{36} + w_{37} + w_{39} + 3w_{40} + 2w_{41} - 2w_{43} + w_{46} + w_{47} + w_{48} \\ & - 4w_{49} - w_{50} + w_{57} - w_{62} + w_{64} + w_{68} - w_{69} - w_{70} + w_{72} \end{aligned}$$

são obtidas as combinações lineares que seguem

$$w_{C_5H_{10}O_2} = -w_{I_{MB}}$$

$$w_{CO_2} = 2w_{I_{MB}} + w_{XII_{MB}}$$

$$w_{HCO} = -w_{III_{MB}} + w_{X_{MB}} - w_{XI_{MB}}$$

$$w_{CO} = -3w_{I_{MB}} + 2w_{IV_{MB}} + 3w_{V_{MB}} + w_{VII_{MB}} + w_{XI_{MB}} - w_{XII_{MB}}$$

$$w_{H_2O} = 2w_{II_{MB}} - w_{XII_{MB}} + 2w_{XIII_{MB}}$$

$$w_H = -3w_{II_{MB}} + w_{III_{MB}} + w_{V_{MB}} + w_{VI_{MB}} - w_{VII_{MB}} - w_{VIII_{MB}} + w_{IX_{MB}} \\ + w_{X_{MB}} - w_{XI_{MB}} + 2w_{XIII_{MB}} - 2w_{XIV_{MB}}$$

$$w_{H_2} = w_{IV_{MB}} + w_{V_{MB}} + w_{VIII_{MB}} + w_{XI_{MB}} + w_{XII_{MB}} - 3w_{XIII_{MB}} + w_{XIV_{MB}}$$

$$w_{CH_3O} = w_{VIII_{MB}} - w_{IX_{MB}}$$

$$w_{CH_3OCO} = w_{VI_{MB}} - w_{VII_{MB}}$$

$$w_{CH_3OCHO} = w_{I_{MB}} - w_{VI_{MB}}$$

$$w_{C_2H_4} = w_{II_{MB}} - w_{III_{MB}}$$

$$w_{C_4H_6O_2} = w_{I_{MB}} - w_{II_{MB}}$$

$$w_{CH_2O} = -w_{II_{MB}} + w_{III_{MB}} + w_{IX_{MB}} - w_{X_{MB}}$$

$$w_{O_2} = -1.5w_{I_{MB}} - w_{IV_{MB}} - w_{V_{MB}} - w_{XIII_{MB}}$$

$$w_{C_2H_2} = w_{III_{MB}} - w_{IV_{MB}}$$

$$w_{C_2H_3CO} = w_{II_{MB}} - w_{V_{MB}}$$

$$w_{CH_3OH} = w_{VII_{MB}} - w_{VIII_{MB}}$$

A estequiometria destas equações de balanço corresponde ao mecanismo reduzido, de 14 reações ( $I_{MB}$  a  $XV_{MB}$ ) entre 17 espécies mostrado na Tabela 5.6, para o MB.

## 6 SOLUÇÃO DE UMA CHAMA DE ETANOL

Como discutido no Capítulo 2, o etanol, o qual é o mais comum dos álcoois, vem se destacando entre os biocombustíveis. Isso se deve ao baixo custo associado à sua produção, à sua baixa toxicidade, ao fato de ser um combustível oxigenado, entre outros fatores. O etanol pode ser utilizado em motores de combustão interna, substituindo totalmente a gasolina ou misturado com a mesma, o que tem contribuído para o aumento do seu uso.

Assim, dada a importância deste combustível, entre os mecanismos reduzidos obtidos, o de dez etapas para o etanol foi escolhido para apresentar a validação. Esta é feita a partir do resultado da chama difusiva do etanol mostrada por Minuzzi *et al.* [37].

### 6.1 Modelo Adotado

Na técnica LES (*Large-Eddy Simulation*) modificam-se as equações de *Navier-Stokes* para se obter um sistema de equações que seja mais fácil de ser aproximado e, ao mesmo tempo, preserve a maior parte possível das características do problema. A ideia empregada é a separação das escalas de comprimento grandes e pequenas a partir do uso de um filtro [91]. Assim, tem-se o cálculo tridimensional, dependente do tempo, dos movimentos turbulentos de grande escala, que são principalmente responsáveis pela mistura turbulenta, enquanto aqueles com escalas menores do que a malha computacional são modelados [92].

Os escoamentos que envolvem chamas difusivas turbulentas apresentam variação significativa de densidade e suas equações são normalmente tratadas com base na média Favre, na qual  $\tilde{f} = \overline{\rho f} / \bar{\rho}$  [27, 70]. Aqui, " $\sim$ "denota o filtro LES de

referência e  $\bar{f}$  indica a média de Reynolds de  $f$ , a qual é dada por

$$\bar{f} = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} f(t) dt \right). \quad (6.1)$$

Usando-se a média Favre, da técnica LES usual, as equações da quantidade de movimento, fração de mistura, fração de massa e entalpia são dadas por, respectivamente,

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{v}_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{v}_i\tilde{v}_j)}{\partial x_j} = \frac{\partial\bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial\sigma_{ij}^{sgs}}{\partial x_j} + \tilde{S}_{v_i}, \quad (6.2)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Z})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{v}_j\tilde{Z})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( D_t \frac{\partial\tilde{Z}}{\partial x_j} \right) + \tilde{S}_Z, \quad (6.3)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Y}_k)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{v}_j\tilde{Y}_k)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( D_t \frac{\partial\tilde{Y}_k}{\partial x_j} \right) + \bar{W}_k + \tilde{S}_{Y_k}, \quad (6.4)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{h})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{v}_j\tilde{h})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( D_t \frac{\partial\tilde{h}}{\partial x_j} \right) + \tilde{S}_h, \quad (6.5)$$

onde  $t$  é o tempo,  $x$  a coordenada espacial,  $v$  a velocidade,  $p$  a pressão,  $\rho$  a densidade,  $Z$  a fração mistura,  $D_t$  a difusividade turbulenta,  $Y_k$  a fração em massa da espécie  $k$  e  $\bar{W}_k$  o termo que representa o consumo ou a geração da espécie  $k$ , o qual resulta das taxas de reação que envolvem a espécie  $k$ .

O tensor das tensões  $\sigma_{ij}^{sgs}$  é dado por:

$$\sigma_{ij}^{sgs} = 2\nu_t \left( \tilde{S}_{ij} - \frac{1}{3} \tilde{S}_{kk} \delta_{ij} \right), \quad (6.6)$$

onde  $\tilde{S}_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial\tilde{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial\tilde{v}_j}{\partial x_i} \right)$ ,  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker e  $\nu_t$  é a viscosidade turbulenta, que não é uma propriedade do escoamento, mas sim uma variável característica do mesmo [29].

Para a viscosidade turbulenta, o modelo proposto por Smagorinsky é escolhido entre os disponíveis para tal parâmetro. Neste modelo,  $\nu_t$  é assumida ser proporcional à escala de comprimento submalha ( $\Delta$ ) e à velocidade turbulenta característica ( $\Delta|\bar{S}|$ ), sendo  $\nu_t = l^2|\bar{S}| = (C_s\Delta)^2|\bar{S}|$ , onde  $l$  é a escala de comprimento,  $C_s$  é o coeficiente de Smagorinsky e  $\bar{S}$  é a norma Frobenius da taxa de deformação [29].



Quando se trabalha com combustíveis líquidos, como é o caso do etanol, é necessário considerar o efeito das gotas no sistema, as quais podem ser vaporizadas e queimadas. Os termos fonte  $\tilde{S}_{v_i}$ ,  $\tilde{S}_Z$ ,  $\tilde{S}_{Y_k}$  e  $\tilde{S}_h$  são dados por:

$$\tilde{S}_{v_i} = -\frac{1}{\Delta V} \sum^{N_d} \left[ f_1 \frac{m_d}{\tau_d} (v_i - v_{d,i}) + \frac{dm_d}{dt} v_{d,i} \right]; \quad (6.7)$$

$$\tilde{S}_Z = -\frac{\phi}{\phi + Y_{O_2}} \left[ \frac{1}{\Delta V} \sum^{N_d} \frac{dm_d}{dt} \right]; \quad (6.8)$$

$$\tilde{S}_{Y_k} = \begin{cases} -\frac{1}{\Delta V} \sum^{N_d} \frac{dm_d}{dt}, & \text{se } k = \text{combustível} \\ 0, & \text{se } k \neq \text{combustível} \end{cases}; \quad (6.9)$$

$$\tilde{S}_h = -\frac{1}{\Delta V} \sum^{N_d} \left[ \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (m_d v_{d,i} v_{d,i}) + Q_d \frac{dm_d}{dt} h_{v,s} \right]; \quad (6.10)$$

onde  $N_d$  é o número total de gotas no volume de controle na fase gasosa,  $\Delta V$ .

As equações na forma Lagrangeana para as gotas com massa  $m_d$ , velocidade  $v_{d,i}$  e temperatura,  $T_d$ , são [7]:

$$\frac{dm_d}{dt} = -\frac{Sh}{3Sc} \frac{m_d}{\tau_d} \ln(1 - B_M); \quad (6.11)$$

$$\frac{dv_{d,i}}{dt} = \frac{f_1}{\tau_d} (v_i - v_{d,i}) + g_i; \quad (6.12)$$

$$\frac{dT_d}{dt} = \frac{Q_d}{m_d C_{p,d}} + \frac{1}{m_d} \frac{dm_d}{dt} \frac{L_v}{C_{p,d}}; \quad (6.13)$$

onde  $Q_d$  é a transferência de calor por convecção,  $h_{v,s} = h_v^0 + C_{p,v} T_d$  é a entalpia do vapor na superfície da gota,  $L_v = h_v^0 - (C_p - C_{p,d}) T_d$  é o calor latente de vaporização,  $C_{p,d}$  é o calor específico à pressão constante da gota,  $B_M \sim 1-10$  é o número da transferência de massa,  $f_1$  é a correção do arrasto de Stokes,  $\tau_d$  é o tempo de resposta da partícula,  $Sc \sim 1$  é o número de Schmidt,  $Sh \sim 2$  é o número de Sherwood,  $\phi$  é a taxa de equivalência e  $g$  é a aceleração da gravidade.

Neste trabalho, ao invés da equação da entalpia ser resolvida, equação (6.5), a temperatura é obtida usando-se a solução analítica de Burke Schumann, em

termos da fração de mistura, na qual

$$T(Z) = \begin{cases} T_u(Z) + \frac{QY_{F,1}}{c_p\nu_F W_F}, & \text{se } Z \leq Z_{st} \\ T_u(Z) + \left( \frac{QY_{O_2,2}}{c_p\nu_{O_2} W_{O_2}} \right) (1 - Z), & \text{se } Z \geq Z_{st} \end{cases}, \quad (6.14)$$

onde  $Z_{st}$  é a fração de mistura estequiométrica,  $Q$  a liberação de calor,  $c_p$  o calor específico a pressão constante,  $W_k$  o peso molecular da espécie  $k$ ,  $T_u(Z)$  é a temperatura na mistura não queimada,  $Y_{F,1}$  é a fração mássica de combustível na corrente de combustível e  $Y_{O_2,2}$  é a fração mássica de  $O_2$  na corrente de oxigenação.

## 6.2 Método de Diferenças Finitas

O método das diferenças finitas consiste em um método numérico para a resolução de equações diferenciais, baseado na aproximação de derivadas por diferenças finitas obtidas a partir de séries de Taylor [93]. A técnica é de fácil implementação e produz resultados satisfatórios para problemas de combustão.

Dada uma função  $f(x)$ , de modo a obter uma aproximação para sua derivada  $f'(x)$ , desenvolve-se a série de Taylor de  $f(x + \Delta x)$  em torno do ponto  $x$

$$f(x + \Delta x) = f(x) + (\Delta x)f'(x) + \frac{(\Delta x)^2}{2}f''(x) + \dots, \quad (6.15)$$

o que implica em

$$\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} = f'(x) + \frac{\Delta x}{2}f''(x) + \dots \quad (6.16)$$

Assim, diz-se que essa expressão (que é a mesma da definição da derivada) é a aproximação para  $f'(x)$  de primeira ordem em  $\Delta x$  e escreve-se

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} + O(\Delta x), \quad (6.17)$$

indicando que o erro de truncamento é da ordem de  $\Delta x$ , ou seja, ele tende a zero quando  $\Delta x \rightarrow 0$ . De forma análoga

$$f(x - \Delta x) = f(x) - (\Delta x)f'(x) + \frac{(\Delta x)^2}{2}f''(x) + \dots \quad (6.18)$$

conduz a

$$f'(x) = \frac{f(x) - f(x - \Delta x)}{\Delta x} + O(\Delta x). \quad (6.19)$$

Portanto, a partir de uma discretização do domínio, definindo  $f_i = f(x_i)$  e  $f'_i = f'(x_i)$ , as seguintes aproximações em diferenças finitas podem ser definidas para a derivada primeira no ponto  $x_i$ :

$$f'_i = \frac{f_{i+1} - f_i}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (6.20)$$

e

$$f'_i = \frac{f_i - f_{i-1}}{\Delta x} + O(\Delta x). \quad (6.21)$$

A primeira fórmula é denominada diferença ascendente (para frente) e a segunda diferença descendente (para trás). Fórmulas com diferentes ordens de aproximação podem ser obtidas, mas a mais importante é a de segunda ordem, a qual resulta da subtração das séries de Taylor (6.15) e (6.18), sendo dada por

$$f'(x) = \frac{f(x + \Delta x) - f(x - \Delta x)}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2), \quad (6.22)$$

ou, em notação de diferenças finitas,

$$f'_i = \frac{f_{i+1} - f_{i-1}}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2), \quad (6.23)$$

a qual tem ordem de precisão maior do que as aproximações de primeira ordem, pois o erro de truncamento tende a zero quando  $(\Delta x)^2 \rightarrow 0$ . A fórmula (6.23) é denominada esquema de diferenças finitas centrais para a derivada primeira de  $f(x)$ .

A técnica numérica usada para a solução do modelo apresentado na seção anterior baseia-se no esquema de diferenças finitas de segunda ordem para as derivadas espaciais, enquanto as derivadas temporais são aproximadas para frente. Para a equação da fração de mistura, por exemplo, resulta

$$\frac{\tilde{Z}^{t+1} - \tilde{Z}^t}{\Delta t} + U_{(i,j)} = D_t \frac{\tilde{Z}_{(i+1,j)} - 2\tilde{Z}_{(i,j)} + \tilde{Z}_{(i-1,j)}}{(\Delta x)^2} + \tilde{S}_{Z(i,j)}^t, \quad (6.24)$$

com

$$U_{(i,j)} = \frac{\left(\bar{\rho}\tilde{v}_j\tilde{Z}\right)_{(i+1,j)} - \left(\bar{\rho}\tilde{v}_j\tilde{Z}\right)_{(i-1,j)}}{2\Delta x}. \quad (6.25)$$

### 6.3 Solução da Chama Difusiva do Etanol

Os resultados numéricos são obtidos a partir de algoritmos desenvolvidos em Fortran pelo grupo de pesquisa, e os mesmos são comparados com dados experimentais. A integração no tempo é feita usando-se o método de Rosenbrock de segunda ordem [29]. De forma a obter uma comparação mais completa, os resultados da fração de mistura são comparados com o trabalho de Masri e Gounder [2], enquanto que os da fração de massa são comparados com o trabalho de Saxena e Williams [3].

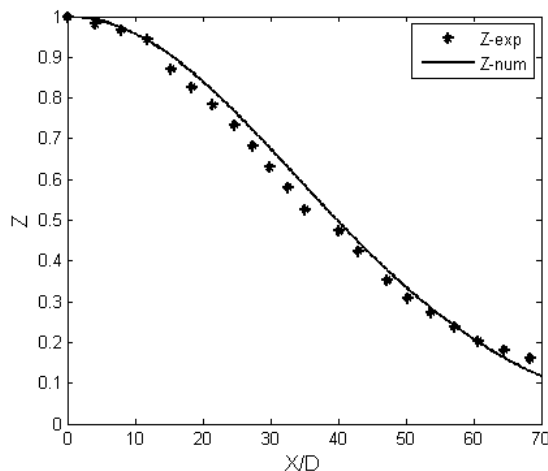


Figura 6.1: Comparação da fração de mistura, ao longo da linha central do queimador, com os dados experimentais de Masri e Gounder [2].

A Figura 6.1 mostra comportamento adequado da fração de mistura ao longo da linha central do queimador. A fração de mistura representa o combustível na mistura e indica um decaimento à medida que a distância desde a entrada do

jato aumenta. Este resultado é satisfatório, uma vez que há boa concordância com os dados experimentais.

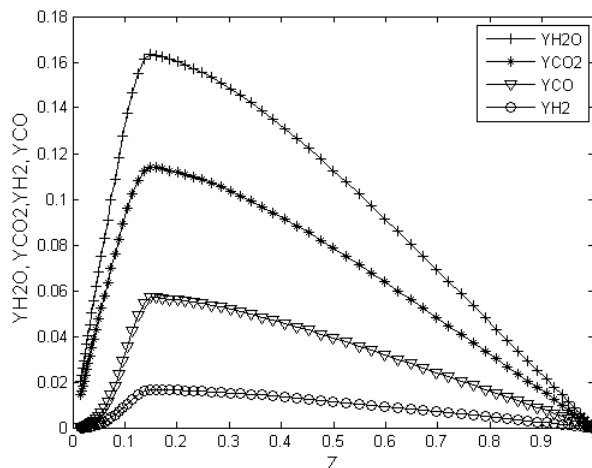


Figura 6.2: Frações de massa para  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$  no espaço da fração de mistura para a chama difusiva (jato) de etanol.

A Figura 6.2 mostra as frações de massa para os principais produtos da combustão no espaço da fração de mistura. Os resultados indicam que a fração de massa aumenta à medida que o jato se desenvolve, alcançando seu valor máximo em  $Z_{st} \approx 0,14$ , que é a condição estequiométrica. Depois a fração de massa diminui quando a fração de mistura tende a 1.

Uma vez que no trabalho de Saxena e Williams [3] os dados experimentais são apresentados em frações molares, a Figura 6.3 mostra a comparação dos resultados numéricos, com o experimento, para as frações molares de  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$ . Neste trabalho, as frações molares máximas de  $H_2O$  e  $CO_2$  são aproximadamente 0,138 e 0,08, respectivamente, o que está de acordo com os resultados numéricos obtidos para o mecanismo reduzido encontrado.

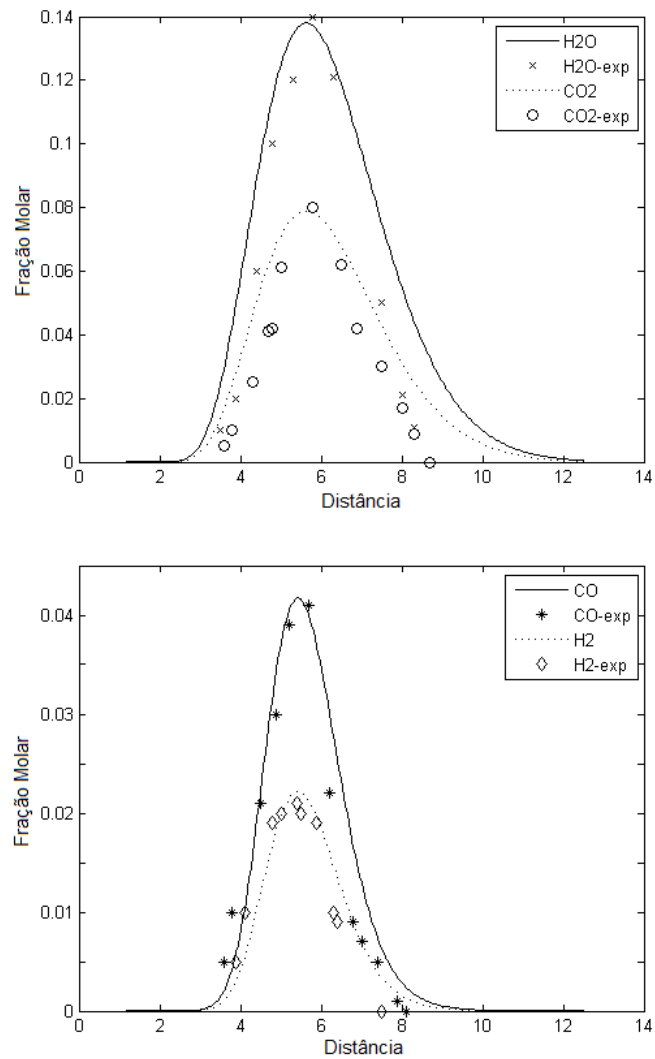


Figura 6.3: Comparação das frações molares de  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$  com os dados experimentais de Saxena e Williams [3].

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 7.1 Conclusões

O presente trabalho apresentou diversas estratégias que podem ser usadas na redução de mecanismos cinéticos de combustão, levantando pontos importantes a respeito delas. Isso é bastante útil para pesquisadores e profissionais interessados no assunto como, por exemplo, àqueles que pretendem reduzir mecanismos complexos para chamadas do biodiesel.

Diversos trabalhos, que fazem o uso da análise assintótica na verificação de mecanismos reduzidos, foram publicados nos últimos anos e, aqui, tal processo de verificação foi automatizado, com a produção de algoritmos em Fortran. Este foi um passo importante para se conseguir efetuar o estágio final da redução (mecanismo esqueleto para mecanismo reduzido) de modelos mais complexos, como aqueles dos componentes do biodiesel.

A principal vantagem em se trabalhar com mecanismos cinéticos de combustão reduzidos é o decréscimo do tempo computacional envolvido. Por isso, é preciso ter conhecimento grande o suficiente sobre o assunto para que as ferramentas usadas na redução de mecanismos cinéticos não se tornem proibitivas computacionalmente. A melhor estratégia parece ser, principalmente diante de mecanismos mais complexos, combinar diferentes técnicas, aproveitando-se a vantagem de cada uma. Desta forma, é necessário o domínio dos conceitos matemáticos envolvidos, além de um entendimento sobre a questão químico-física dos mecanismos cinéticos de combustão.

### 7.1.1 Contribuições desta pesquisa

Pode-se afirmar que os objetivos propostos neste trabalho foram alcançados, pois os algoritmos produzidos possibilitaram a obtenção (partindo-se dos mecanismos esqueletos) e verificação (através da análise assintótica) de cinco mecanismos reduzidos, conforme tabela abaixo:

Tabela 7.1: Resumo dos resultados

	Hidrogênio	Metano	Etanol	MF	MB
<b>Mecanismo esqueleto</b>					
Número de reações	8	25	26	43	72
Número de espécies	7	15	24	23	42
<b>Mecanismo reduzido</b>					
Número de reações	2	6	10	9	14
Número de espécies	4	9	14	11	17

A solução da chama difusiva do etanol, que valida o mecanismo obtido, é mostrada. Além disso, os métodos estudados, e aqui apresentados, possibilitam o desenvolvimento de técnicas para a redução não só de mecanismos esqueletos, mas também de modelos detalhados.

## 7.2 Perspectivas

A redução da complexidade dos mecanismos, mantendo-se um bom nível de precisão para a aplicação desejada, permite um decréscimo significativo do esforço computacional envolvido. Ademais, o trabalho com mecanismos cinéticos reduzidos pode ajudar no entendimento e controle da emissão de poluentes como  $NO_x$  e fuligem, o que seria interessante investigar futuramente.

Dado o grande interesse atual no estudo dos componentes do biodiesel, os quais podem conter mecanismos altamente complexos com milhares de espécies, fica mais evidente a necessidade de se trabalhar com os modelos reduzidos. Nesta direção, as ferramentas desenvolvidas serão de extrema importância para a agilidade



na etapa final da redução de mecanismos. Tais ferramentas, em conjunto com outras que devem ser desenvolvidas (com o intuito de tornar a tarefa a mais automatizada possível), poderão ser usadas pelos colegas de pesquisa para obtenção de mecanismos reduzidos para o biodiesel.

Os esforços direcionados para este trabalho no grupo de pesquisa coordenado pelo professor De Bortoli, implicaram, e devem implicar a curto prazo, na apresentação de trabalhos em congressos e na submissão de artigos sobre o assunto. Entre eles

- Artigo publicado na revista *Ciência e Natura* v. 38(1), p. 254-263: "Mathematical techniques in obtaining reduced kinetic mechanisms with illustration for methane flames" [33];
- Artigo submetido à revista *Journal of Mathematical Chemistry*: "Development of a reduced mechanism for ethanol using Directed Relation Graph and sensitivity analysis" [37];
- Artigos em preparação, os quais abordam a obtenção de mecanismos cinéticos reduzidos para o MF e o MB, além do uso do *Dijkstra* (um deles) na determinação da cadeia principal (o que auxilia na redução dos modelos de combustão);
- Resumos a seres apresentados no CNMAC (Gramado-RS): "Asymptotic analysis in obtaining reduced kinetic mechanisms" e "Some mathematical techniques in obtaining reduced kinetic mechanisms"

## Referências Bibliográficas

- [1] British Petroleum Company. *BP statistical review of world energy*. British Petroleum Co, 65 edition, 2016.
- [2] A.R. Masri and J.D. Gounder. Turbulent spray flames of acetone and ethanol approaching extinction. *Combustion Science and Technology*, 182(4-6):702–715, 2010.
- [3] P. Saxena and F.A. Williams. Numerical and experimental studies of ethanol flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1):1149–1156, 2007.
- [4] N. Peters. Fifteen lectures on laminar and turbulent combustion. *Ercoftac Summer School*, 1992.
- [5] J.F. Griffiths. Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, 21(1):25–107, 1995.
- [6] G.S.L. Andreis and A.L. De Bortoli. Les solution of a methanol jet diffusion flame. In *Proceedings of the ENCIT 2012*, pages 1–8, Rio de Janeiro, 2012. 14th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering.
- [7] F.A. Vaz and A.L. De Bortoli. A new reduced kinetic mechanism for turbulent jet diffusion flames of bioethanol. *Applied Mathematics and Computation*, 247:918–929, 2014.
- [8] G.S.L. Andreis, F.A. Vaz, and A.L. De Bortoli. Bioethanol combustion based on a reduced kinetic mechanism. *Journal of Mathematical Chemistry*, 51(6):1584–1598, 2013.

- [9] T. Lu and C.K. Law. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-heptane and iso-octane. *Combustion and Flame*, 144(1):24–36, 2006.
- [10] P. Pepiot-Desjardins and H. Pitsch. An automatic chemical lumping method for the reduction of large chemical kinetic mechanisms. *Combustion Theory and Modelling*, 12(6):1089–1108, 2008.
- [11] A. Demirbas. Biofuels securing the planet’s future energy needs. *Energy Conversion and Management*, 50(9):2239–2249, 2009.
- [12] E.M. Fisher, W.J. Pitz, H.J. Curran, and C.K. Westbrook. Detailed chemical kinetic mechanisms for combustion of oxygenated fuels. *Proceedings of the Combustion Institute*, 28(2):1579–1586, 2000.
- [13] M.S. Graboski and R.L. McCormick. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 24(2):125–164, 1998.
- [14] K.C. Lin, H. Tao, F.H. Kao, and C.T. Chiu. A minimized skeletal mechanism for methyl butanoate oxidation and its application to the prediction of C3-C4 products in non-premixed flames: A base model of biodiesel fuels. *Energy & Fuels*, 2016.
- [15] C.K. Westbrook, C.V. Naik, O. Herbinet, W.J. Pitz, M. Mehl, S.M. Sarathy, and H.J. Curran. Detailed chemical kinetic reaction mechanisms for soy and rapeseed biodiesel fuels. *Combustion and Flame*, 158(4):742–755, 2011.
- [16] R. Grana, A. Frassoldati, A. Cuoci, T. Faravelli, and E. Ranzi. A wide range kinetic modeling study of pyrolysis and oxidation of methyl butanoate and methyl decanoate. note i: Lumped kinetic model of methyl butanoate and small methyl esters. *Energy*, 43(1):124–139, 2012.

- [17] I.P. Martins. *Redução sistemática de mecanismos cinéticos de combustão*. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRGS, 2011.
- [18] A.L. De Bortoli. *Introdução à Dinâmica de Fluidos Computacional*. Editora da UFRGS, Porto Alegre, 2000.
- [19] N. Peters and B. Roggs. *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems, Lecture Notes in Physics*. Springer-Verlag, 1993.
- [20] G.S.L. Andreis, R.S. Gomes, and A.L. De Bortoli. A reduced kinetic mechanism for propane flames. *Engenharia Térmica*, 11:37–43, 2012.
- [21] A.L. De Bortoli and G.S.L. Andreis. Asymptotic analysis for coupled hydrogen, carbon monoxide, methanol and ethanol reduced kinetic mechanisms. *Latin American Applied Research*, 42(3):299–304, 2012.
- [22] F.N. Pereira, G.S.L. Andreis, A.L. De Bortoli, and N.R. Marcílio. Development of an analytical–numerical solution for a steady and axisymmetric turbulent jet diffusion flame for the hydrogen based on a reduced kinetic mechanism. *Applied Mathematical Modelling*, 38(4):1315–1325, 2014.
- [23] A.L. De Bortoli, F.A. Vaz, G.S. Lorenzetti, and I.P. Martins. Systematic reduction of combustion reaction mechanisms of common hydrocarbons and oxygenated fuels. In *ICNAAM 2010: International Conference of Numerical Analysis and Applied Mathematics 2010*, volume 1281, pages 558–561. AIP Publishing, 2010.
- [24] T. Turányi and A.S. Tomlin. *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*. Springer, 2014.
- [25] A.S. Tomlin, T. Turányi, and M.J. Pilling. Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanisms. *Comprehensive Chemical Kinetics*, 35:293–438, 1998.

- [26] S. Turns. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. McGraw-Hill Hight Education, 2 edition, 2000.
- [27] K. Kuo. *Principles of Combustion*. John Wiley & Sons, Inc, 2 edition, 2005.
- [28] T. Turányi. Sensitivity analysis of complex kinetic systems. tools and applications. *Journal of Mathematical Chemistry*, 5(3):203–248, 1990.
- [29] A.L. De Bortoli, G.S.L. Andreis, and F.N. Pereira. *Modeling and Simulation of Reactive Flows*. Elsevier Science Publishing Co Inc, 2015.
- [30] P. Hoffmann. *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*. MIT press, 2012.
- [31] M.F. El-Amin and H. Kanayama. Integral solutions for selected turbulent quantities of small-scale hydrogen leakage: a non-buoyant jet or momentum-dominated buoyant jet regime. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3):1607–1612, 2009.
- [32] D. Tomes, P. Lakshmanan, and D. Songstad. *Biofuels: Global Impact on Renewable Energy, Production Agriculture, and Technological Advancements*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [33] C. Bublitz and A.L. De Bortoli. Mathematical techniques in obtaining reduced kinetic mechanisms with illustration for methane flames. *Ciência e Natura*, 38(1):254–263, 2016.
- [34] S.S. Da Silva and A.K. Chandel. *Biofuels in Brazil: Fundamental Aspects, Recent Developments, and Future Perspectives*. Springer Science & Business Media, 2014.
- [35] A.K. Chandel, T.L. Junqueira, E.R. Morais, V.L.R. Gouveia, O. Cavallett, E.C. Rivera, V. C. Geraldo, A. Bonomi, and S.S. Da Silva. Techno-

- economic analysis of second-generation ethanol in Brazil: competitive, complementary aspects with first-generation ethanol. In *Biofuels in Brazil*, pages 1–29. Springer, 2014.
- [36] N.M. Marinov. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, 31(3):183–220, 1999.
- [37] F.C. Minuzzi, C. Bublitz, and A.L. De Bortoli. Development of a reduced mechanism for ethanol using directed relation graph and sensitivity analysis. *Submetido para Journal of Mathematical Chemistry*, 2016.
- [38] P. Diévert, S.H. Won, S. Dooley, F.L. Dryer, and Y. Ju. A kinetic model for methyl decanoate combustion. *Combustion and Flame*, 159(5):1793–1805, 2012.
- [39] C.K. Westbrook, W.J. Pitz, P.R. Westmoreland, F.L. Dryer, M. Chaos, P. Oßwald, K. Kohse-Höinghaus, T.A. Cool, J. Wang, B. Yang, and N. Hansen. A detailed chemical kinetic reaction mechanism for oxidation of four small alkyl esters in laminar premixed flames. *Proceedings of the combustion institute*, 32(1):221–228, 2009.
- [40] T. Lu and C.K. Law. A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1):1333–1341, 2005.
- [41] E.W. Dijkstra. A note on two problems in connexion with graphs. *Numerische Mathematik*, 1(1):269–271, 1959.
- [42] S.H. Lam and D.A. Goussis. The CSP method for simplifying kinetics. *International Journal of Chemical Kinetics*, 26(4):461–486, 1994.
- [43] T. Turányi. Reduction of large reaction mechanisms. *New Journal of Chemistry*, 14:795–803, 1990.

- [44] T. Lu and C.K. Law. On the applicability of directed relation graphs to the reduction of reaction mechanisms. *Combustion and Flame*, 146(3):472–483, 2006.
- [45] G.H. Golub and C.F. Van Loan. *Matrix Computations*. JHU Press, 4 edition, 2013.
- [46] B.N. Datta. *Numerical Linear Algebra and Applications*. Siam, 2 edition, 2010.
- [47] H. Huang, M. Fairweather, J.F. Griffiths, A.S. Tomlin, and R.B. Brad. A systematic lumping approach for the reduction of comprehensive kinetic models. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1):1309–1316, 2005.
- [48] J.C.W. Kuo and J. Wei. Lumping analysis in monomolecular reaction systems. Analysis of approximately lumpable system. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 8(1):124–133, 1969.
- [49] J. Wei and J.C.W. Kuo. Lumping analysis in monomolecular reaction systems. Analysis of the exactly lumpable system. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 8(1):114–123, 1969.
- [50] G. Li and H. Rabitz. A general analysis of exact lumping in chemical kinetics. *Chemical Engineering Science*, 44(6):1413–1430, 1989.
- [51] G. Li and H. Rabitz. A general analysis of approximate lumping in chemical kinetics. *Chemical Engineering Science*, 45(4):977–1002, 1990.
- [52] Y. Shi, H.W. Ge, J.L. Brakora, and R.D. Reitz. Automatic chemistry mechanism reduction of hydrocarbon fuels for HCCI engines based on DRGEP and PCA methods with error control. *Energy & Fuels*, 24(3):1646–1654, 2010.

- [53] L.E. Whitehouse, A.S. Tomlin, and M.J. Pilling. Systematic reduction of complex tropospheric chemical mechanisms, part ii: Lumping using a time-scale based approach. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(7):2057–2081, 2004.
- [54] E. Ranzi, M. Dente, A. Goldaniga, G. Bozzano, and T. Faravelli. Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science*, 27(1):99–139, 2001.
- [55] A. Stagni, A. Cuoci, A. Frassoldati, T. Faravelli, and E. Ranzi. Lumping and reduction of detailed kinetic schemes: an effective coupling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(22):9004–9016, 2013.
- [56] J. An and Y. Jiang. Differences between direct relation graph and error-propagation-based reduction methods for large hydrocarbons. *Procedia Engineering*, 62:342–349, 2013.
- [57] K.E. Niemeyer and C.J. Sung. On the importance of graph search algorithms for DRGEP-based mechanism reduction methods. *Combustion and Flame*, 158(8):1439–1443, 2011.
- [58] P. Pepiot-Desjardins and H. Pitsch. Systematic reduction of large chemical mechanisms. In *4th joint meeting of the US Sections of the Combustion Institute, Philadelphia, PA*, 2005.
- [59] P. Pepiot-Desjardins and H. Pitsch. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 154(1):67–81, 2008.
- [60] K.E. Niemeyer, C.J. Sung, and M.P. Raju. Skeletal mechanism generation for surrogate fuels using directed relation graph with error propagation and sensitivity analysis. *Combustion and flame*, 157(9):1760–1770, 2010.



- [61] X.L. Zheng, T. Lu, and C.K. Law. Experimental counterflow ignition temperatures and reaction mechanisms of 1, 3-butadiene. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1):367–375, 2007.
- [62] T. Turányi. Applications of sensitivity analysis to combustion chemistry. *Reliability Engineering & System Safety*, 57(1):41–48, 1997.
- [63] T. Turányi, T. Bérces, and S. Vajda. Reaction rate analysis of complex kinetic systems. *International Journal of Chemical Kinetics*, 21(2):83–99, 1989.
- [64] S. Vajda, P. Valko, and T. Turányi. Principal component analysis of kinetic models. *International Journal of Chemical Kinetics*, 17(1):55–81, 1985.
- [65] L.E. Whitehouse, A.S. Tomlin, and M.J. Pilling. Systematic reduction of complex tropospheric chemical mechanisms, part i: sensitivity and time-scale analyses. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(7):2025–2056, 2004.
- [66] D.R. Mott. *New quasi-steady-state and partial-equilibrium methods for integrating chemically reacting systems*. PhD thesis, Naval Research Laboratory, 1999.
- [67] D. Mott, E. Oran, and B. Van Leer. Identifying and imposing partial equilibrium in chemically reacting systems. In *The 41st AIAA Aerospace Sciences Meeting. Reno, NV AIAA*, 2003.
- [68] A. Goeke and S. Walcher. A constructive approach to quasi-steady state reductions. *Journal of Mathematical Chemistry*, 52(10):2596–2626, 2014.
- [69] D.A. Goussis and U. Maas. Model reduction for combustion chemistry. In *Turbulent Combustion Modeling*, pages 193–220. Springer, 2011.
- [70] N. Peters. *Turbulent Combustion*. Cambridge University Press, 2000.

- [71] K.J. Hughes, M. Fairweather, J.F. Griffiths, R. Porter, and A.S. Tomlin. The application of the QSSA via reaction lumping for the reduction of complex hydrocarbon oxidation mechanisms. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):543–551, 2009.
- [72] F.A. Vaz. *Modelagem e simulação de chamas difusivas turbulentas de etanol*. Tese de Doutorado, PPGMAP, UFRGS, 2013.
- [73] S.H. Lam. Using CSP to understand complex chemical kinetics. *Combustion Science and Technology*, 89(5-6):375–404, 1993.
- [74] S.H. Lam and D.A. Goussis. Understanding complex chemical kinetics with computational singular perturbation. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 22, pages 931–941. Elsevier, 1989.
- [75] P.D. Kourdis and D.A. Goussis. Algorithmic identification of the fast processes in large multiscale models. In *IWMRRF 2011*, Corfu, Greece, 2011. 3rd International Workshop on Model Reduction in Reacting Flows.
- [76] P.D. Kourdis and D.A. Goussis. Hydrogen/air auto-ignition: Algorithmic identification of QSSA and PEA. In *IWMRRF 2013*, San Francisco, USA, 2013. 4th International Workshop on Model Reduction in Reacting Flows.
- [77] D.A. Goussis and S.H. Lam. A study of homogeneous methanol oxidation kinetics using CSP. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 24, pages 113–120. Elsevier, 1992.
- [78] J. Prager, H.N. Najm, M. Valorani, and D.A. Goussis. Skeletal mechanism generation with csp and validation for premixed n-heptane flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):509–517, 2009.

- [79] U. Maas and S.B. Pope. Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 24, pages 103–112. Elsevier, 1992.
- [80] U. Maas and S.B. Pope. Simplifying chemical kinetics: intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion and Flame*, 88(3):239–264, 1992.
- [81] J. Bauer, V. Bykov, and U. Maas. Implementation of ILDMs based on a representation in generalized coordinates. In *ECCOMAS CFD 2006: Proceedings of the European Conference on Computational Fluid Dynamics*, Egmond aan Zee, The Netherlands, 2006.
- [82] V. Bykov and U. Maas. Problem adapted reduced models based on reaction–diffusion manifolds (redims). *Proceedings of the Combustion Institute*, 32(1):561–568, 2009.
- [83] V. Bykov and U. Maas. Extension of the ILDM method to the domain of slow chemistry. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31(1):465–472, 2007.
- [84] W. Sun, Z. Chen, X. Gou, and Y. Ju. A path flux analysis method for the reduction of detailed chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 157(7):1298–1307, 2010.
- [85] T. Nagy and T. Turányi. Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization. *Combustion and Flame*, 156(2):417–428, 2009.
- [86] J.D. Murray. *Asymptotic Analysis*, volume 48. Springer Science & Business Media, 2012.

- [87] S. Howison. *Practical Applied Mathematics: Modelling, Analysis, Approximation*, volume 38. Cambridge university press, 2005.
- [88] R.D. Cunha. *Programação Científica em Fortran 95*. Edição do autor, Porto Alegre, 2010.
- [89] I.D. Chivers and J. Sleightholme. *Introduction to Programming with FORTRAN*. Springer, 2 edition, 2012.
- [90] W.S. Brainerd. *Guide to Fortran 2003 Programming*. Springer, 2009.
- [91] Andreis G.S.L. *Solução via LES de chamas difusivas de metano, metanol e etanol*. Tese de Doutorado, PPGEQ, UFRGS, 2013.
- [92] G.I. Pisarev, A.C. Hoffmann, W. Peng, and H.A. Dijkstra. Large eddy simulation of the vortex end in reverse-flow centrifugal separators. *Applied Mathematics and Computation*, 217(11):5016–5022, 2011.
- [93] F.N. Pereira. *Desenvolvimento de soluções analítico/numéricas para chamas difusivas turbulentas de hidrogênio*. Dissertação de Mestrado, PPGEQ, UFRGS, 2012.