

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

Francieli Aparecida Vaz

**Modelagem e Simulação de  
Chamas Difusivas Turbulentas  
de Etanol**

Porto Alegre, RS

2013

Francieli Aparecida Vaz

**Modelagem e Simulação de  
Chamas Difusivas Turbulentas  
de Etanol**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada do Instituto de Matemática da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de Doutor em Matemática Aplicada.  
Orientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz De Bortoli

Porto Alegre, RS

2013

## CIP - CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Vaz, Francieli Aparecida

Modelagem e Simulação de Chamas Difusivas Turbulentas de Etanol / Francieli Aparecida Vaz.—Porto Alegre: PPG-MAp da UFRGS, 2013.

120 p.: il.

Tese (doutorado) —Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada, Porto Alegre, 2013.

Orientador: De Bortoli, Álvaro Luiz

Tese: Matemática Aplicada  
Chamas Difusivas, Etanol, Mecanismo Cinético Reduzido, Turbulência

# Modelagem e Simulação de Chamas Difusivas Turbulentas de Etanol

por

Francieli Aparecida Vaz

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada do Instituto de Matemática da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

Doutor em Matemática Aplicada

Área de concentração: Dinâmica de Fluidos

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz De Bortoli

Comissão de Avaliação:

Prof. Dr. Andrei Bourchtein, UFPEL

Prof. Dr. Leonardo Fernandes Guidi, UFRGS/PPGMAp

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, UFRGS/PPGEQ

Profa. Dra. Maria Cristina Varriale  
Coordenadora do PPGMAp

Porto Alegre, RS  
2013

## AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desta tese, apresento os meus sinceros agradecimentos. Em especial:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli pela orientação e incentivo.

À minha família, pelo amor e educação.

A todos os colegas e amigos, pelos momentos de estudo, trocas de ideia, risadas e companheirismo.

Ao PPGMap, pela oportunidade de fazer este doutorado.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

## RESUMO

Neste trabalho apresenta-se uma modelagem e a simulação de chamas difusivas turbulentas de etanol. A pesquisa trata da simulação da mistura molecular envolvendo reações químicas e combustão. Como os modelos de cinética química detalhada podem tornar-se computacionalmente proibitivos, por possuírem inúmeras reações e várias espécies, modelos cinéticos reduzidos são adotados. O mecanismo de oxidação do etanol utilizado possui 372 reações elementares e 56 espécies. Para diminuir a rigidez do sistema de equações reativas resultantes, desenvolveu-se um mecanismo reduzido através do Método de Redução Sistemático, que usa as hipóteses de equilíbrio parcial e de regime permanente. A técnica *Reaction Diffusion Manifolds* (REDIM), que aplica o conceito de variedade invariante, também foi implementada. A formulação Euleriana é utilizada para resolver as equações governantes da fase gasosa, que incluem as equações de Navier-Stokes, fração de mistura, fração mássica das espécies e temperatura. O efeito das gotas, fase líquida, é considerado pela introdução de termos fonte apropriados nas equações da fase gasosa. A Simulação em Grandes Escalas é utilizada para representar o fluxo turbulento com o modelo submalha de Smagorinsky para modelar a viscosidade turbulenta. Na simulação numérica adota-se o método de diferenças finitas com um sistema não oscilatório do tipo *Total Variation Diminishing* (TVD). O domínio é um queimador tridimensional com malha não uniforme para garantir a eficiência e precisão nos resultados em regiões onde o refinamento faz-se necessário. Para validar o modelo, além dos resultados numéricos para chamas difusivas de etanol, também realiza-se testes numéricos para chamas difusivas de metano e metanol, e os resultados obtidos comparam favoravelmente com dados encontrados na literatura.

Palavras-chave: Chamas Difusivas. Etanol. Mecanismo Cinético Reduzido. Turbulência.

# ABSTRACT

This work presents the modeling and simulation of turbulent diffusion flames of ethanol. The study addresses the simulation of the molecular mixing, chemical reactions and combustion. Since detailed chemical kinetics models may be computationally prohibitive, reduced kinetic models are adopted. The ethanol oxidation mechanism consists of 372 elementary reactions and 56 species. To decrease the stiffness of the reactive system of equations, a reduced mechanism is developed using the Systematic Reduction Method, based on the partial equilibrium and steady-state approximations. The Reaction Diffusion Manifolds (REDIM) technique, which applies the concept of invariant manifolds to treat the influence of the transport processes on the reduced model, is also employed. The Eulerian formulation is used to solve the governing equations of the gas phase, which includes the Navier-Stokes, mixture fraction, species mass fraction and temperature equations. The effect of the drops, the liquid phase, is considered by introducing appropriate source terms in the equations of the gas phase. Large-Eddy Simulation is used to represent the turbulent flow with the Smagorinsky model for the turbulent viscosity. The numerical simulations are carried out using the finite difference method with a non oscillatory Total Variation Diminishing (TVD) scheme. The burner is a three-dimensional domain with nonuniform mesh to ensure efficiency and accuracy in regions where mesh refinement is necessary. To validate the model, besides the numerical results for diffusive flames of ethanol, numerical tests for methane and methanol diffusive flames are also carried out and the results compare favourably with data in the literature.

Keywords: Diffusion Flame. Ethanol. Reduced Kinetic Mechanism. Turbulence.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Fonte: IEA - International Energy Agency [1]. . . . .	6
Figura 2.1	Custo computacional e grau de modelagem dos modelos de turbulência. . . . .	29
Figura 3.1	Diagrama da cadeia principal do mecanismo reduzido do etanol. . . . .	46
Figura 4.1	Representação do combustor utilizado na simulação. . . . .	66
Figura 4.2	Base do queimador. . . . .	67
Figura 4.3	Representação de uma secção longitudinal (2D) da malha. . . . .	73
Figura 4.4	Fluxograma do código computacional desenvolvido. . . . .	78
Figura 5.1	Comparação dos resultados numéricos e experimentais [2] da fração mássica do (a) $H_2O$ , (b) $CO_2$ , (c) $CO$ e (d) $H_2$ no espaço da fração de mistura para uma chama de metano/ar. . . . .	81
Figura 5.2	Comparação dos resultados numéricos e experimentais [2] da fração mássica do (a) $H_2O$ , (b) $CO_2$ , (c) $CO$ e (d) $H_2$ ao longo da linha central do queimador para uma chama de metano/ar. . . . .	82
Figura 5.3	Comparação dos resultados numéricos e da referência [3] da fração mássica do (a) $H_2O$ , $CO_2$ e (b) $CO$ , $H_2$ no espaço da fração de mistura para uma chama de metanol/ar. . . . .	83
Figura 5.4	Comparação entre resultados numéricos da fração molar do (a) $H_2O$ e (b) $CO_2$ no espaço da fração de mistura usando os mecanismos detalhado, reduzido e de uma etapa para chamas de etanol/ar. . . . .	85
Figura 5.5	Resultados numéricos da fração de mistura (a) na linha central do queimador e (b) nas secções radiais para chamas difusivas de etanol/ar. . . . .	86

Figura 5.6	Resultados numéricos da fração molar do (a) $C_2H_5OH$ , $O_2$ , (b) $H_2O$ , $CO_2$ , (c) $H_2$ , $CO$ , (d) $C_2H_4$ , $CH_2O$ e $CH_3HCO$ no espaço da fração de mistura para chamas difusivas de etanol/ar. . . . .	87
Figura 5.7	Resultados numéricos ao longo da linha central do queimador para a fração molar do (a) $C_2H_5OH$ , $O_2$ , $H_2O$ e (b) $CO_2$ , $H_2$ , $CO$ . Perfil radial da fração molar do $C_2H_5OH$ , $O_2$ , $H_2O$ , $CO_2$ e $H_2$ nas posições (c) $x/d = 40$ e (d) $x/d = 70$ para chamas difusivas de etanol/ar. . . .	88
Figura 5.8	Resultados numéricos para a temperatura (a) ao longo da linha central e (b) nas secções radiais para chamas difusivas de etanol/ar. . . . .	90
Figura 5.9	Comparação da temperatura nos instantes (a) 1 s e (b) 2 s em uma chama de etanol. . . . .	90
Figura 5.10	Fração molar do oxigênio no instante 2 s em uma chama de etanol. . . . .	91
Figura 5.11	Fração molar dos produtos de combustão $H_2O$ e $H_2$ em uma chama de etanol no instante 2 s. . . . .	91
Figura 5.12	Fração molar dos produtos de combustão $CO_2$ e $CO$ em uma chama de etanol no instante 2 s. . . . .	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	<i>Etapas da decomposição do etanol.</i>	47
Tabela 3.2	<i>Etapas da decomposição do etileno.</i>	48
Tabela 3.3	<i>Etapas da decomposição do acetaldeído.</i>	49
Tabela 3.4	<i>Reações da cadeia principal de oxidação do etanol</i>	50
Tabela A.1	<i>Mecanismo de oxidação para chamas de Etanol/Ar [4].</i>	108

## LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CFL	<i>Courant Friedrich-Lewy</i>
DNS	<i>Direct Numerical Simulation</i>
DASSL	<i>Differential/Algebraic System Solver</i>
EDP	Equações Diferenciais Parciais
EVM	<i>Eddy Viscosity Models</i>
IEA	<i>Internacional Energy Agency</i>
ITV	<i>Institut für Technische Verbrennung</i>
ILDIM	<i>Intrinsic Low-Dimensional Manifold</i>
LES	<i>Large Eddy Simulation</i>
MDF	Método das Diferenças Finitas
MRS	Método de Redução Sistemático
RANS	<i>Reynolds Averaged Navier-Stokes</i>
REDIM	<i>Reaction Diffusion Manifolds</i>
RSM	<i>Reynolds Stress Models</i>
sgs	<i>subgrid scale</i>
SOR	<i>Successive Over Relaxation</i>
SUR	<i>Successive Under Relaxation</i>
TVD	<i>Total Variation Diminishing</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{A}$	Fator de frequência
$B_M$	Número de transferência de massa ( <i>Spalding</i> )
$c$	Velocidade do som [ $m/s$ ]
$c_p$	Calor específico à pressão constante [ $J/(kg \cdot K)$ ]
$c_{p,d}$	Calor específico da gota [ $J/(kg \cdot K)$ ]
$c_{pk}$	Calor específico da espécie $k$ [ $J/(kg \cdot K)$ ]
$C_s$	Constante de Smagorinsky
$d$	Diâmetro do duto de combustível no combustor [ $m$ ]
$d_d$	Diâmetro da gota [ $m$ ]
$D_k$	Coefficiente de difusão da espécie $k$ [ $m^2/s$ ]
$D_t$	Difusividade turbulenta [ $m^2/s$ ]
$E$	Energia de ativação [ $J/mol$ ]
$g$	Força gravitacional [ $m/s^2$ ]
$h$	Entalpia específica [ $J/kg$ ]
$h_k$	Entalpia específica da espécie $k$ [ $J/kg$ ]
$h_{v,S}$	Entalpia de vapor no interior da gota [ $J/kg$ ]
$k$	Energia cinética turbulenta [ $m^2/s^2$ ]
$\dot{k}$	Constante da velocidade específica da reação
$l$	Escala de comprimento turbulento [ $m$ ]
$l_\kappa$	Escala de comprimento de Kolmogorov [ $m$ ]
$L$	Comprimento característico no escoamento [ $m$ ]
$L_v$	Calor latente de vaporização [ $J/kg$ ]
$Le$	Número de Lewis
$m_d$	Massa da gota [ $kg$ ]
$m_k$	Massa de todas as moléculas da espécie $k$ [ $kg$ ]
$m_{ts}$	Massa total do sistema [ $kg$ ]
$M$	Número de Mach

$M_k$	Símbolo químico da espécie $k$
$n_k$	Número de moles da espécie $k$
$n_{sp}$	Número total de espécies
$n_{ts}$	Número de moles total do sistema
$N$	Número de pontos da malha computacional
$N_d$	Número total de gotas
$Nu$	Número de Nusselt
$p$	Pressão total [ $Pa$ ]
$p_h$	Pressão hidrodinâmica [ $Pa$ ]
$p_t$	Pressão termodinâmica [ $Pa$ ]
$Pr$	Número de Prandtl
$Q_d$	Taxa de transferência de calor no interior da gota [ $J/s$ ]
$r_0$	Raio do duto de combustível no combustor [ $m$ ]
$R$	Constante universal dos gases ideais [ $J/(mol \cdot K)$ ]
$Re$	Número de Reynolds
$Sc$	Número de Schmidt
$Sh$	Número de Sherwood
$t$	Tempo [ $s$ ]
$t_\kappa$	Escala de tempo de Kolmogorov [ $s$ ]
$T$	Temperatura [ $K$ ]
$T_{ad}$	Temperatura adiabática [ $K$ ]
$T_d$	Temperatura da gota [ $K$ ]
$u_\kappa$	Escala de velocidade de Kolmogorov [ $m/s$ ]
$U$	Velocidade de um fluido [ $m/s$ ]
$\mathbf{v}$	Campo de velocidade [ $m/s$ ]
$v_d$	Velocidade da gota [ $m/s$ ]
$\mathbf{v}_k$	Campo de velocidade da espécie $k$ [ $m/s$ ]
$V$	Volume específico [ $m^3$ ]
$w$	Vorticidade [ $1/s$ ]

$\dot{w}_k$	Taxa de reação da espécie $k$ [ $mol/(m^3 \cdot s)$ ]
$\dot{w}'_T$	Taxa de liberação de calor [ $mol/(m \cdot s^3)$ ]
$W$	Massa molar [ $kg/mol$ ]
$W_k$	Massa molar da espécie $k$ [ $kg/mol$ ]
$X_k$	Fração molar da espécie $k$
$Y_k$	Fração mássica da espécie $k$
$Y_{k,i}$	Fração mássica inicial da espécie $k$
$Z$	Fração de mistura
$Z_{st}$	Fração de mistura estequiométrica

### Símbolos Gregos:

$\delta_{ij}$	Delta de Kronecker
$\varepsilon$	Taxa de dissipação viscosa [ $m^2/s^3$ ]
$\phi$	Taxa de equivalência
$\lambda$	Condutividade térmica [ $J/(m \cdot s \cdot K)$ ]
$\mu$	Viscosidade dinâmica [ $kg/(m \cdot s)$ ]
$\nu$	Viscosidade cinemática [ $m^2/s$ ]
$\nu_{st}$	Razão de massa estequiométrica
$\nu'_k, \nu''_k$	Coefficientes estequiométricos da espécie $k$
$\nu_t$	Viscosidade turbulenta [ $m^2/s$ ]
$\rho$	Massa específica [ $kg/m^3$ ]
$\rho_d$	Massa específica da gota [ $kg/m^3$ ]
$\rho_k$	Massa específica da espécie $k$ [ $kg/m^3$ ]
$\sigma_{ij}$	Tensor viscoso [ $kg/(m^2 \cdot s^2)$ ]
$\tau$	Escala de tempo turbulento [ $s$ ]
$\tau_d$	Tempo de resposta da gota [ $s$ ]
$\chi$	Taxa de dissipação escalar [ $1/s$ ]

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	Etanol	2
1.2	Processos de Combustão e sua Modelagem	7
1.3	Técnicas de Redução de Mecanismos Cinéticos Químicos	11
1.4	Objetivos	14
1.4.1	Objetivo geral	14
1.4.2	Objetivos específicos	14
<b>2</b>	<b>EQUAÇÕES GOVERNANTES</b>	<b>16</b>
2.1	Variáveis de Interesse	16
2.1.1	Fração molar	16
2.1.2	Fração mássica	17
2.1.3	Concentração molar	17
2.1.4	Fração de mistura	18
2.2	Equações Básicas para Escoamentos Associados com Chamas Difusivas	19
2.2.1	Equação da conservação da massa	19
2.2.2	Equação da quantidade de movimento	19
2.2.3	Equações da conservação molar das espécies e fração de mistura	20

2.2.4	Balanco de energia . . . . .	21
2.2.5	Formulação para baixo número de Mach . . . . .	22
<b>2.3</b>	<b>Modelagem da Turbulência . . . . .</b>	<b>23</b>
2.3.1	Escalas associadas à turbulência . . . . .	23
2.3.2	Modelagem numérica da turbulência . . . . .	25
2.3.3	Simulação de Grandes Escalas aplicada à combustão . . . . .	29
<b>2.4</b>	<b>Combustão em Um Jato Contendo Gotas . . . . .</b>	<b>35</b>
2.4.1	Equações da fase gasosa . . . . .	35
2.4.2	Equações para massa, velocidade e temperatura da gota . . . . .	37
<b>3</b>	<b>MECANISMOS REDUZIDOS PARA A COMBUSTÃO . . . . .</b>	<b>39</b>
<b>3.1</b>	<b>Cinética Química . . . . .</b>	<b>39</b>
3.1.1	Reações elementar e global . . . . .	40
3.1.2	Taxa de reação . . . . .	40
3.1.3	Ordens de reação . . . . .	42
3.1.4	Coeficiente da taxa de reação . . . . .	42
<b>3.2</b>	<b>Método de Redução Sistemático . . . . .</b>	<b>44</b>
3.2.1	A hipótese de regime permanente . . . . .	44
3.2.2	A hipótese de equilíbrio parcial . . . . .	44
3.2.3	Esquema de redução do mecanismo do etanol . . . . .	45
3.2.4	Análise assintótica . . . . .	51

<b>3.3</b>	<b>Método REDIM</b> . . . . .	<b>55</b>
3.3.1	Formulação matemática do método REDIM . . . . .	56
3.3.2	REDIM 1D para o etanol . . . . .	60
<b>4</b>	<b>MODELAGEM COMPUTACIONAL</b> . . . . .	<b>65</b>
<b>4.1</b>	<b>Formulação do Problema</b> . . . . .	<b>66</b>
4.1.1	Condições iniciais e de contorno . . . . .	68
<b>4.2</b>	<b>Discretização pelo Método de Diferenças Finitas</b> . . . . .	<b>72</b>
<b>4.3</b>	<b>Método iterativo</b> . . . . .	<b>75</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS NUMÉRICOS</b> . . . . .	<b>79</b>
<b>5.1</b>	<b>Validação da Metodologia</b> . . . . .	<b>79</b>
<b>5.2</b>	<b>Resultados Numéricos para o Etanol</b> . . . . .	<b>84</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> . . . . .	<b>93</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b> . . . . .	<b>95</b>
	<b>APÊNDICE A MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL</b> . . . . .	<b>108</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A combustão sempre esteve presente na vida do homem. Atualmente ela é utilizada para a conversão de energia, para acionar os meios de transporte, em sistemas de prevenção de incêndios, no controle de poluentes, no processamento de materiais, dentre outros [5]. Atenção particular é dedicada à combustão turbulenta, devido ao seu papel fundamental em aplicações industriais para transformação de energia.

O sistema de produção de energia no século XX foi dominado pela utilização indiscriminada de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás), que representavam ainda no início deste século, em torno de 80% de toda a energia produzida no mundo [6]. O petróleo destaca-se pela possibilidade de diversificação do seu uso, por ser de fácil transporte e ainda por estar disponível em quantidades possíveis de mantê-lo no mercado por longos anos.

Estudos e pesquisas têm sido desenvolvidos de forma intensiva no Brasil e no mundo em busca de combustíveis alternativos que sejam renováveis, sustentáveis e que possam substituir o petróleo. Neste contexto destacam-se os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento que vêm sendo aplicados através do uso de biocombustíveis, tendo como representante principal o etanol [7].

Os biocombustíveis oferecem muitos benefícios e entre eles destacam-se: a sustentabilidade, a redução líquida das emissões de gases que provocam o efeito estufa e o desenvolvimento da zona rural. Além disso, estes podem ajudar países cuja economia é baseada na agricultura e que possuem fontes limitadas de energia [8].

O etanol é uma das maiores apostas dos pesquisadores com relação à produção de combustíveis que agridam menos o meio ambiente, ganhando espaço no cenário internacional como combustível renovável [9, 10, 11, 12]. Nesse campo, o Brasil tem experiência adquirida em mais de 40 anos, com o armazenamento, transporte, adição à gasolina e comercialização.

## 1.1 Etanol

O etanol é um composto químico de fórmula  $C_2H_5OH$ , também chamado de álcool etílico ou simplesmente álcool. Apresenta-se na forma de um líquido incolor e pode ser obtido pela hidratação do etileno, redução do acetaldeído, fermentado a partir de açúcares, amidos ou biomassa celulósica [9].

A biomassa, termo usado para materiais de origem vegetal, animal ou material orgânico que acumulou energia do sol na forma de energia química via fotossíntese, pode ajudar a revitalizar a agricultura conduzindo a uma estabilidade social e um estímulo econômico por três razões principais: primeiro, é um recurso renovável que pode ser desenvolvido de forma sustentável; segundo, por ter propriedades ambientais positivas, resultando em pouca liberação de dióxido de carbono e enxofre; terceiro, pelo seu potencial econômico [13]. Adiciona-se, ainda, o fato de a humanidade estar produzindo cada vez mais lixo, o qual pode ser utilizado para fornecer energia [14].

A maior parte da produção comercial do etanol é a partir da cana-de-açúcar (Brasil), milho (Estados Unidos) e beterraba (Europa), pois a biomassa celulósica normalmente requer um pré-tratamento mais caro [9]. Segundo a Agência Internacional de Energia, o etanol de cana-de-açúcar é capaz de reduzir em até 90% a emissão de gases do efeito estufa quando comparado à gasolina.

Pelos dados do Balanço Energético Nacional de 2012 - Ano base 2011 [15], o total de emissões antrópicas (resultantes da ação do ser humano) associadas à matriz energética brasileira atingiu 396,7 mega toneladas de  $CO_2$ -equivalente no ano de 2011, sendo a maior parte desse total (191,3 mega toneladas de  $CO_2$ -equivalente) gerado no setor de transportes.

Se o etanol é, em geral, menos danoso do que a gasolina para o ambiente, o que é produzido no Brasil é o melhor do mundo. Para cada unidade de energia fóssil (gasolina, diesel) usada em sua produção, geram-se 9,3 unidades de energia renovável. Essa relação, chamada de balanço energético, é quase sete vezes maior do que o obtido pelo etanol

de milho (usado nos Estados Unidos) e quatro vezes maior do que o da beterraba ou o do trigo (produzidos na Europa) [15]. Outra vantagem é que a cana, comparada com outras culturas, requer uma quantidade pequena de defensivos agrícolas. Várias pragas são combatidas sem agrotóxicos, por meio de controle biológico, e a erosão é pequena, uma vez que o solo fica coberto a maior parte do tempo.

O uso do etanol é muito amplo: ele é utilizado como fonte de energia renovável de combustíveis, usado na fabricação de cosméticos, produtos farmacêuticos e também para a produção de bebidas alcoólicas. Nos últimos anos observa-se um crescente interesse na aplicação do etanol como um combustível líquido substituto da gasolina.

No Brasil, o uso alternativo do etanol em substituição ao petróleo e seus derivados teve início em 1975, com a criação do Proálcool e a implantação de diversas destilarias de etanol em todo o Brasil. Foi devido à crise do petróleo, em 1973, com a elevação dos preços internacionais, provocada pelo conflito árabe-israelense, que o governo brasileiro passou a investir grandes quantias no cultivo da cana-de-açúcar, a fim de se obter etanol a partir da fermentação da sacarose.

A primeira fase do programa limitou-se à produção de etanol anidro, em destilarias anexas às usinas, para ser adicionado à gasolina. A partir de 1979 o programa passou a investir na produção de etanol hidratado, para veículos movidos exclusivamente a etanol. Na sequência, o governo decidiu adotar uma medida que viria a vigorar até os dias recentes, a mistura de etanol anidro à gasolina, com variações no percentual.

Em meados da década de 80, como a produção de álcool combustível excedia o consumo, foi proposta a adição de 22% de etanol anidro à gasolina. Esse percentual diminuiu para 13% no início da década de 90, se mostrou oscilante até 1994, quando, então, se oficializou a adição de 22%. Esse percentual foi posteriormente aumentado para 24% em 1997, e para 25% no ano de 2003 [16]. Em 2011 foi reduzido para 20% e em 2013 novamente passou a ser de 25%.

Ao longo da década de 90, o consumo de álcool apresentou uma queda gradual. O motivo foi o aumento no preço internacional do açúcar, o que desestimulou a fabricação de álcool. Com o produto escasseando no mercado, o governo brasileiro iniciou a importação de etanol dos Estados Unidos em 1991, ao mesmo tempo em que retirava, progressivamente, os subsídios à produção, promovendo a quase extinção do Proálcool. A queda no uso desse biocombustível também foi devido a problemas técnicos nos motores a álcool, incapazes de obter bom desempenho, principalmente, nos períodos de frio.

Um novo impulso à produção de etanol iniciou em 2003, com o lançamento no mercado dos carros *flex-fuel* (bicombustíveis), os quais permitem que o carro seja abastecido com etanol, gasolina ou a mistura de ambos em qualquer proporção [17].

Em 2011, a produção de etanol no Brasil foi de 22.892.504  $m^3$ . Cerca de 62% deste total referem-se ao etanol hidratado [15]. A seguir, apresenta-se um resumo histórico da evolução do etanol no Brasil [18].



**2013** - Etanol passa a representar 25% da gasolina.

**2011** - ANP passa a regular e fiscalizar a produção do etanol combustível.

**2008** - Consumo do etanol se equipara ao da gasolina.

**2007** - Terceira crise do petróleo.

**2003** - Lançamento dos carros bicombustíveis.

**1990's** - Etanol passa a representar de 20% a 25% da gasolina.

**1989** - Preços do petróleo caem e gasolina se equipara ao etanol.

**1985** - Percentual de etanol adicionado à gasolina chega a 22%.

**1983** - Carros a etanol representam 90% do total de vendas.

**1980** - Segunda crise do petróleo.

**1979** - Adição de 15% de etanol à gasolina.

**1977** - Adição de 4.5% de etanol à gasolina.

**1975** - Brasil cria o Proálcool.

**1973** - Primeira crise do petróleo.

O etanol, ao contrário da gasolina, é um combustível oxigenado que contém 34,7% de oxigênio, o que reduz as emissões de  $\text{NO}_x$  e partículas provenientes da combustão.

Entre as desvantagens do etanol estão, o baixo poder calorífico se comparado à gasolina (mas cerca de 35% maior do que o de metanol), maior poder corrosivo que a gasolina e a miscibilidade com água. O etanol tem calor de vaporização de  $0,91 \times 10^6 \text{ J/kg}$ , enquanto a gasolina tem de  $0,35 \times 10^6 \text{ J/kg}$  [19]. Isso quer dizer que o etanol necessita de mais do que o dobro de energia para se vaporizar.

O ponto de fulgor do etanol é  $286 \text{ K}$ , não sendo possível ter combustão abaixo dessa temperatura. O ponto de fulgor da gasolina pura é de aproximadamente  $233 \text{ K}$  [7], o que explica o porquê é necessário usar gasolina para a partida a frio em motores a álcool em temperaturas baixas. O ponto de fulgor é a temperatura mínima na qual um combustível liberta vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável por uma fonte externa de calor. O ponto de fulgor não é suficiente para que a combustão seja mantida.

Em comparação com a gasolina, o etanol tem maior poder antidetonante: enquanto a gasolina comum tem em média 85 octanos, o etanol tem mais de 100 [7]. Isso significa que ele consegue suportar maior compressão sem explodir espontaneamente, fazendo com que um motor a etanol possa ter uma taxa de compressão maior do que um motor a gasolina. Como o rendimento térmico de um motor aumenta conforme aumenta sua taxa de compressão, os motores a etanol tendem a ter um rendimento térmico maior que um motor a gasolina, compensando parte do menor poder calorífico. A adição de etanol à gasolina aumenta sua octanagem e diminui as emissões de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  e hidrocarbonetos [12].

Os biocombustíveis poluem menos por emitirem menos compostos que os combustíveis fósseis no processo de combustão dos motores e também porque seu processo de produção tende a ser mais limpo. A adoção do etanol é considerada um dos principais mecanismos de combate ao aquecimento global, pois reduz as emissões de gás carbô-

nico ( $CO_2$ ). Parte do  $CO_2$  emitido pelos veículos movidos a etanol é reabsorvido pelas plantações de cana-de-açúcar. Isso faz com que as emissões do  $CO_2$  sejam parcialmente compensadas [10]. Os resultados obtidos através da utilização desse biocombustível nas frotas de veículos de vários países são satisfatórios e fazem com que as tendências de consumo aumentem geometricamente em todo o mundo, conforme mostra a Figura 1.1.

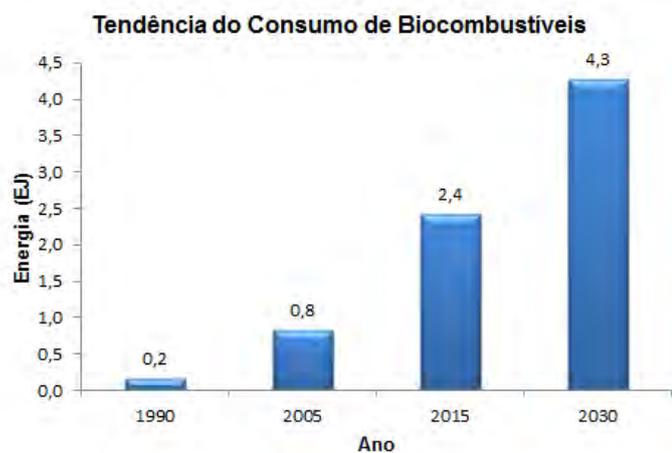


Figura 1.1: Fonte: IEA - International Energy Agency [1].

Compreendendo melhor os fenômenos de combustão e turbulência, pode-se tratar de maneira mais adequada a emissão de poluentes na atmosfera. Assim, as novas tecnologias incluindo mistura e reação, controle de instabilidade, custo e baixa emissão de poluentes, como  $NO_x$  e  $CO_2$ , têm conduzido os pesquisadores dessas áreas ao aprimoramento dos códigos computacionais, fazendo com que os modelos para acoplar a dinâmica de fluidos, a transferência de calor e as reações químicas se tornem cada vez mais importantes [20, 21].

Na próxima seção abordam-se pontos fundamentais da teoria da combustão discutidos por vários autores, incluindo técnicas numéricas para escoamento turbulento, modelos para a obtenção da viscosidade turbulenta, além das técnicas utilizadas para obter mecanismos cinéticos reduzidos. Os aspectos aqui tratados auxiliam no entendimento dos processos de combustão e servem como preparação para a explanação dos assuntos abordados posteriormente.

## 1.2 Processos de Combustão e sua Modelagem

Várias reações químicas elementares surgem no processo de combustão liberando energia na forma de calor e luz. As principais reações desse processo ocorrem entre os componentes do combustível e do oxidante. Entretanto, outras reações são possíveis entre os componentes do oxidante ou entre os componentes do próprio combustível [22].

A estrutura e as propriedades de uma chama dependem do tipo de mistura que acontece entre o combustível e o oxidante [23]; essa divisão pode ser feita com base na maneira como os reagentes são introduzidos na zona de combustão [24]. Chamas do tipo pré-misturadas são aquelas onde o combustível gasoso e ar misturam-se antes da ignição; chamas sem pré-mistura, também chamadas de chamas difusivas [25], são aquelas onde o combustível gasoso e o ar se encontram no instante da combustão, ou seja, na zona de reação. Tanto as chamas pré-misturadas quanto as chamas difusivas podem ainda ser classificadas como laminares ou turbulentas, depende do regime de fluxo de gás.

Para iniciar uma chama difusiva algum tipo de agente ignitor, uma faísca elétrica ou uma chama piloto deve ser aplicada à mistura [26]. Uma vez iniciada, a chama difusiva tende a permanecer ancorada ao queimador sob as mais variadas circunstâncias, estabilizando-se naturalmente na camada cisalhante entre o combustível e o oxidante por não poder se propagar de um lado para o outro. Já as chamas pré-misturadas têm sua velocidade de propagação característica, e quando se alimentam da mistura fria (gases não queimados) tendem a apagar.

Aspectos teóricos importantes sobre a química da combustão podem ser encontrados no livro de Gardiner [27]. No trabalho de Buckmaster et al. [28], em 2005, uma revisão dos últimos anos, sobre a teoria da combustão, foi publicada. Nele foram discutidos modelos e teorias para deflagrações, detonações, ignição, chamas difusivas, combustão de propulsor e combustão turbulenta.

Geralmente, a combustão é rápida se comparada com a mistura a nível molecular, acontecendo em camadas menores que as escalas típicas de turbulência; a espessura de

uma frente de chama de metano, por exemplo, é de aproximadamente  $0,2 \text{ mm}$  [29]. Nessa camada desenvolvem-se altos gradientes de temperatura e a diferença de temperatura entre os gases quentes e frios é da ordem de 5 a 7 vezes.

A solução de Burke-Schumann é um modelo simplificado para o processo de combustão, também chamado de *Flame Sheet*; ela usa a hipótese de química rápida, permitindo que a concentração das espécies e energia possam ser escritas como funções lineares da fração de mistura [25]. As maiores desvantagens do modelo *Flame Sheet* são decorrências da hipótese de química rápida e da intrínseca negligência do fenômeno de transporte. Uma extensão desse problema é dada pelo modelo *flamelet*.

Nas aplicações da combustão turbulenta onde a reação é rápida se comparada com a mistura à nível molecular, o conceito do regime *flamelet* pode ser usado. A ideia básica é que cada elemento da frente da chama pode ser visto como uma pequena chama laminar, localizadas na vizinhança de uma superfície estequiométrica [31]. Através de uma transformação de coordenadas, as equações *flamelet* descrevem a estrutura reativa-difusiva na vizinhança de uma chama como uma função da fração de mistura, ao invés do espaço [30]. O conceito *flamelet* se aproxima assintoticamente da solução de Burke-Schumann para número elevado de Damköhler e reação de uma etapa. Nas equações *flamelet*, a taxa de dissipação escalar relaciona os efeitos causados pela difusão e convecção; ela é alta nas menores escalas, mas suas flutuações são governadas principalmente pelas grandes escalas, que podem ser resolvidas utilizando simulações em grandes escalas. A taxa de dissipação escalar representa a taxa na qual os reagentes são misturados. O modelo *flamelet* é abordado nos trabalhos de Peters [30, 32, 29], Williams [33] e Pitsch [34], dentre outros.

A modelagem de chamas difusivas pode ser realizada através das equações de Navier-Stokes juntamente com equações difusivas-convectivas para as espécies químicas e temperatura. A contribuição devido à radiação tem sido desconsiderada na análise de chamas de jatos simples; ela é mais importante quando se tem grandes chamas, como em fornalhas, fogos em prédios ou florestas [35]. Esse modelo forma um complexo sistema

de equações diferenciais parciais (EDP's) acopladas e não lineares, para o qual soluções analíticas são muito pouco conhecidas.

Soluções exatas de equações não lineares nos ajudam a entender os mecanismos dos efeitos não lineares [36, 37, 38]. No entanto, soluções analíticas são conhecidas apenas para modelos de combustão relativamente simples. No trabalho de Vaz [39, 40], uma solução analítica da propagação de chamas foi desenvolvida junto as equações básicas de dinâmica de fluidos modificadas, considerando a liberação, condução de calor e as mudanças das espécies químicas nas zonas de reação. Através de uma transformação das equações de Navier-Stokes reativas do espaço físico para o espaço da fração de mistura eliminam-se os termos convectivos permitindo, após algumas aproximações no termo reativo, a obtenção de soluções analíticas aproximadas para chamas difusivas.

Como é difícil e caro medir precisamente a temperatura, componentes químicos e outras variáveis importantes na combustão, a simulação numérica torna-se uma das principais ferramentas para analisar e, conseqüentemente, otimizar processos de combustão, uma vez que soluções analíticas ou experimentos são difíceis de se obter.

Na maioria dos mecanismos práticos de combustão o escoamento é turbulento, aumentando consideravelmente o grau de dificuldade do tratamento desses casos [41]. Na simulação numérica da combustão, as disparidades nas escalas de tempo e de comprimento devem ser levadas em consideração para obter uma solução matemática adequada.

As principais ferramentas numéricas usadas, atualmente, para a simulação de escoamentos turbulentos em combustão são: *Direct Numerical Simulation* (DNS), *Large Eddy Simulation* (LES) e *Reynolds Averaged Navier-Stokes* (RANS). A modelagem da combustão turbulenta foi detalhadamente apresentada no trabalho de Veynante e Vervisch [42], dentre outros.

A Simulação Numérica Direta (DNS) é, em geral, inviável. A malha necessária em cada direção coordenada cresce consideravelmente com o aumento do número de Rey-

nolds. Assim, para garantir que todas as estruturas importantes da turbulência sejam capturadas, o domínio em que a computação é realizada tende a ser pequeno [43, 44].

LES é uma técnica numérica utilizada para resolver as equações diferenciais parciais que regem o fluxo de fluido turbulento. Esta técnica foi desenvolvida próxima de 1960 e se tornou popular nos últimos anos. Enquanto o método RANS baseia-se em modelos estatísticos que fornecem uma média do fluxo em questão, LES é capaz de prever características de escoamento instantâneas e resolver estruturas de fluxo turbulento [45, 46]. Usando LES algumas dificuldades são encontradas para aproximar as condições de contorno, porém os processos de combustão, geralmente, são considerados ocorrerem longe das paredes.

Os modelos submalha tornam-se importantes quando se usa LES para número de Reynolds elevado e quando malhas relativamente grossas são usadas em regiões de grande cisalhamento. Modelos de viscosidade turbulenta com coeficientes constantes, modelos dinâmicos e modelos híbridos vêm sendo desenvolvidos para estas simulações [47]. Devido a grande quantidade de modelos em desenvolvimento, torna-se necessário uma investigação daqueles que sejam suficientemente robustos para fornecer computações estáveis para números de Reynolds realísticos [42].

A maioria dos modelos de submalha são baseados na viscosidade turbulenta  $\nu_t$ . O mais comum é o modelo desenvolvido por Smagorinsky [48],  $\nu_t = C_s \Delta^2 |S|$ , onde  $C_s$  é a constante de Smagorinsky,  $\Delta$  o tamanho do filtro (malha) e  $|S|$  a norma da taxa de deformação, com a função de amortecimento de Van Driest junto às paredes [49]. Esse modelo possui limitações, mas simplifica a análise. O coeficiente  $C_s$  também pode ser obtido dinamicamente, conforme desenvolvimento indicado por Germano et al. [50], melhorando os resultados junto à ponta da chama.

Para grandes variações de massa específica torna-se conveniente introduzir a forma Favre mediada nas equações governantes [51]. A forma Favre mediada tem a grande

vantagem das equações do balanço não ficarem mais complicadas do que as equações de Reynolds mediadas para escoamento com massa específica uniforme.

Para combustíveis líquidos, a modelagem das gotas deve ser realizada e, para isso, frequentemente usa-se uma formulação Euleriana-Lagrangeana. A formulação Euleriana é utilizada para resolver as equações governantes da fase gasosa. O efeito das gotas (fase líquida) é considerado pela introdução de termos fontes apropriados nas equações da fase gasosa, conforme trabalhos de Watanabe et al. [52, 53].

As equações utilizadas para modelagem do problema em estudo neste trabalho são EDP's não-lineares. Diversos métodos numéricos são utilizados para aproximar soluções dessas EDPs, entre eles volumes finitos, elementos finitos, diferenças finitas. As aproximações por diferenças finitas são bastante empregadas na Dinâmica de Fluidos Computacionais (CFD), assim como, nesta pesquisa.

No Método de Diferenças Finitas (MDF), esquemas centrados são preferidos por não serem dissipativos. Essa propriedade é, geralmente, necessária para evitar o amortecimento das pequenas escalas de turbulência, que são importantes em escoamentos reativos. Esses esquemas são mais sensíveis a oscilações para números de Peclet de malha elevado. Para evitar oscilações (numéricas) da fração de mistura tem-se preferido o emprego da técnica *Total Variation Diminishing* (TVD) [54], na direção principal do fluxo. Na integração, o método de Gauss-Seidel ou o método de Runge-Kutta simplificado podem ser usados para o avanço no tempo. Eles são caracterizados pelo pequeno número de operações e pela baixa memória computacional necessária, permitindo fácil vetorização e paralelização do código computacional.

### 1.3 Técnicas de Redução de Mecanismos Cinéticos Químicos

Modelos de combustão podem tornar-se complexos. Por exemplo, para a oxidação do hidrogênio são frequentemente utilizadas 9 espécies e 19 reações elementares [32]. O mecanismo de combustão do metano, o mais simples dos hidrocarbonetos, apresenta

mais de 300 reações elementares e mais de 30 espécies [55, 56]. Marinov apresenta um mecanismo detalhado para o etanol contendo 372 reações elementares [4]. Saxena e Williams investigaram a combustão de etanol com base em um mecanismo composto de 192 reações elementares e 36 espécies, adicionando 53 reações e 14 espécies para abordar a formação de óxidos de nitrogênio e 43 reações e 7 espécies para abordar a formação de compostos envolvendo três átomos de carbono [57]. Para o metanol considera-se aproximadamente 129 reações elementares e 23 espécies [58, 4]. Já a oxidação do iso-octano (principal componente da gasolina) inclui 3.600 reações elementares entre 860 espécies químicas [59].

A combustão requer a resolução de no mínimo  $n + 6$  variáveis, sendo três para a velocidade (considerando uma geometria tridimensional), uma variável para a massa específica, uma para a energia (entalpia ou temperatura), uma para pressão e  $n$  para as frações molares das espécies. Além disso, as simulações computacionais com mecanismos cinéticos detalhados são complicadas pela existência de radicais altamente reativos que induzem a uma rigidez significativa para o sistema de equações governantes, devido às diferenças nas escalas de tempo das espécies.

Mecanismos de reações simplificados são usualmente adotados para descrever o processo de combustão. Assim, pode-se reduzir a rigidez do sistema, a dimensão e, conseqüentemente, o tempo computacional de processamento e armazenamento dos dados necessários para uma simulação numérica [60, 61]. Entre os procedimentos mais utilizados estão a técnica *flamelet* [3, 62, 33], o Método de Redução Sistemático (MRS) [63], e as técnicas *Intrinsic Low-Dimensional Manifold* (ILDIM) [64, 65] e *Reaction Diffusion Manifolds* (REDIM) [66].

Uma redução sistemática das reações pode ser obtida através da introdução de aproximações apropriadas. Peters introduziu o Método de Redução Sistemático [67], que aplica as hipóteses de estado estacionário para as espécies intermediárias e de equilíbrio parcial para as reações rápidas [28]. O estado estacionário é baseado na hipótese de que muitas reações elementares do mecanismo completo não contribuem significativamente

para a determinação da taxa que rege o processo de combustão em geral. O equilíbrio parcial está relacionado as reações que possuem taxa de reação direta e inversa em equilíbrio.

O Método de Redução Sistemático foi o pioneiro para abrir caminhos a novas abordagens teóricas para a análise da combustão. Os primeiros mecanismos reduzidos foram desenvolvidos para chamas difusivas e chamas pré-misturadas de metano, em meados da década de 80. A partir de então, grupos de pesquisa concentraram sua atenção neste tipo de problema. A propagação de uma chama laminar de metano é um problema clássico em combustão, e foi através desta que se desenvolveram estratégias úteis na redução de mecanismos cinéticos. Conferências sobre o assunto foram realizadas em Sydney, 1987, em Yale, 1988, e em La Jolla na Universidade da Califórnia em San Diego, em 1989. Mas, foi durante um workshop, em Cambridge (UK) 1990, que se verificou que as metodologias e competências adquiridas pelos vários grupos, tinham se tornado homogêneas e suficientes para reduzir mecanismos e aplicar em vários combustíveis. Peters e Rogg [63], em 1993, publicaram uma série de artigos que apresentam mecanismos reduzidos para diversos combustíveis, como o metanol e vários hidrocarbonetos.

As hipóteses de equilíbrio parcial e de estado estacionário proporcionam bons resultados para muitos sistemas, desde que, adequadamente formuladas. O método *Computational Singular Perturbation* (CSP) é uma ferramenta automática de redução de modelos químicos que diminui a demanda por conhecimento especializado em cinética química [68, 69].

Mas, seria vantajoso se a técnica utilizada para reduzir os cálculos, para encontrar a solução do sistema de equações, integrasse o máximo de informações do sistema original. Nos métodos como ILDM e REDIM isso é possível [70]. No método ILDM, os processos lentos e rápidos são separados com base em uma análise das escalas de tempo da matriz Jacobiana do termo de origem química [71, 72]. O Jacobiano contém as informações numéricas necessárias sobre a linearização do sistema em um ponto, e a solução do sistema linear descreve o comportamento do sistema local, próximo ao ponto. Nesse caso, o

sistema de equações governantes é projetado para as espécies com grandes concentrações (por exemplo,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) [73, 74]. O método REDIM é uma evolução do método ILDM, pois considera o acoplamento da reação e do processo de transporte molecular.

Alguns mecanismos de reação foram detalhados nos trabalhos do pesquisador Warnatz [75], incluindo a técnica ILDM. Outros modelos têm sido desenvolvidos junto ao grupo do Prof. Peters e Pitsch no ITV/RWTH-Aachen, como os trabalhos de Seshadri et al. [76], de Peters [77] e junto ao grupo de Williams [78], entre outros.

A técnica REDIM teve seus estudos iniciados pelos pesquisadores Bykov e Mass [79]. No trabalho de Konzen [66], a implementação da técnica REDIM é aplicada para modelar uma chama difusiva laminar de metano/ar.

Quimicamente, fluxos reativos são governados por uma forte interação entre cinética química e propriedades de transporte molecular. Portanto, os modelos reduzidos para esses sistemas têm de levar em conta tanto a reação química quanto os processos de difusão.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo geral

Os objetivos deste trabalho são de modelar, simular e comparar resultados para uma chama difusiva turbulenta de etanol. Analisar a aplicação dos métodos de Redução Sistemática e *Reaction Diffusion Manifolds* para um mecanismo cinético do etanol composto de 372 reações elementares e 56 espécies.

### 1.4.2 Objetivos específicos

- Obter um mecanismo reduzido para chamas de etanol com o Método de Redução Sistemático;

- Modelar uma chama difusiva turbulenta de etanol, com troca de fase, utilizando mecanismos desenvolvidos pelos métodos MRS e REDIM unidimensional;
- Usar a técnica *Large-Eddy Simulation* para o fluxo turbulento;
- Validar o modelo comparando os resultados com dados da literatura.

Este trabalho está organizado como segue. No capítulo 2 apresenta-se o conjunto de equações governantes que se utiliza na simulação numérica de uma chama difusiva de etanol e os detalhes desse processo. Como o fenômeno estudado é turbulento, a modelagem da turbulência na combustão é discutida, com destaque para a técnica LES, implementada na resolução; a modelagem das gotas também é descrita, pois o etanol é um combustível líquido. O capítulo 3 introduz alguns conceitos da cinética da combustão e mais profundamente uma descrição detalhada de como obter mecanismos de reação reduzidos para o etanol através dos métodos MRS e REDIM. O procedimento da solução numérica, que inclui a forma de discretização das equações governantes, escolha da malha computacional, condições iniciais e de contorno fazem parte do capítulo 4. No capítulo 5 os resultados numéricos são apresentados através de gráficos e suas principais características são discutidas. As conclusões e contribuições deste trabalho encontram-se no capítulo 6.

## 2 EQUAÇÕES GOVERNANTES

Neste capítulo discute-se a modelagem de escoamentos com combustão, mais especificamente, de uma chama difusiva turbulenta de etanol. Muitos dos conceitos aqui apresentados vêm da teoria clássica de mecânica dos fluidos. Entretanto, vários outros conceitos são requeridos para o caso específico de uma chama difusiva.

### 2.1 Variáveis de Interesse

Uma reação química é a troca e/ou reordenamento dos átomos de moléculas que colidem. No curso de uma reação química, os átomos são conservados, ou seja, eles não são criados ou destruídos. Por outro lado, moléculas não são conservadas. As moléculas reagentes são reordenadas para se tornarem moléculas de produtos, com liberação ou absorção simultânea de calor.

Átomos e moléculas são quantificados em quantidade de substância ou número de moles (unidade: *mol*). Considere agora um sistema com  $n_{sp}$  espécies químicas que contém um grande número de moléculas, onde um *mol* é definido como tendo  $6,0236 \times 10^{23}$  moléculas.

O tratamento quantitativo dos processos de combustão requer conhecimento de conceitos e definições fundamentais.

#### 2.1.1 Fração molar

A fração molar é uma maneira de representar a concentração das inúmeras espécies químicas presentes na mistura. Para cada componente  $k$ , a fração molar  $X_k$  é o número de moles  $n_k$  dividido pelo número de moles do sistema  $n_{ts}$ , isto é,

$$X_k = \frac{n_k}{n_{ts}}, \quad (2.1)$$

onde o número de moles do sistema é dado por

$$n_{ts} = \sum_{k=1}^{n_{sp}} n_k. \quad (2.2)$$

### 2.1.2 Fração mássica

A massa  $m_k$  de todas as moléculas da espécie  $k$  está relacionada com o número de moles por

$$m_k = W_k n_k, \quad (2.3)$$

onde  $W_k$  é a massa molar da espécie  $k$ .

A massa total para todas as espécies na mistura é

$$m_{ts} = \sum_{k=1}^{n_{sp}} m_k. \quad (2.4)$$

A fração mássica da espécie  $k$  é representada pela razão de sua massa com a massa total do sistema por

$$Y_k = \frac{m_k}{m_{ts}}. \quad (2.5)$$

Logo, obtém-se a relação entre fração molar e fração mássica

$$Y_k = \frac{W_k}{W} X_k, \quad (2.6)$$

onde  $W$  é a massa molar média em número, dada por

$$W = \left[ \sum_{k=1}^{n_{sp}} \frac{Y_k}{W_k} \right]^{-1}. \quad (2.7)$$

### 2.1.3 Concentração molar

Uma propriedade intensiva do sistema que define o número de moles por unidade de volume é a concentração molar

$$[X_k] = \frac{n_k}{V}, \quad (2.8)$$

onde  $V$  é o volume do sistema.

A relação entre concentração e fração mássica e molar é

$$[X_k] = \frac{\rho}{W_k} Y_k = \frac{\rho}{W} X_k, \quad (2.9)$$

onde  $\rho$  é a massa específica.

#### 2.1.4 Fração de mistura

As chamas difusivas são descritas por um escalar conservativo, que é quimicamente independente (não reagente). Essa variável é chamada de fração de mistura ( $Z$ ).  $Z$  é um escalar conservativo que pode ser usado para calcular o nível de mistura entre o oxigênio e o combustível, que muda devido à difusão e à convecção.

Em um sistema, onde uma corrente de combustível com fluxo de massa  $\dot{m}_1$  é misturado com a corrente do oxidante com fluxo de massa  $\dot{m}_2$ , a fração de mistura representa a fração mássica da corrente de combustível na mistura

$$Z = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2}, \quad (2.10)$$

ou ainda, segundo Peters [32], da forma

$$Z = \frac{\nu_{st} Y_F - Y_{OX} + Y_{OX,i}}{\nu_{st} Y_{F,i} + Y_{OX,i}}, \quad (2.11)$$

onde  $Y_{F,i}$  e  $Y_{OX,i}$  representam a fração mássica inicial do combustível e oxidante, respectivamente, e  $\nu_{st}$  a razão de massa estequiométrica. Segundo o trabalho de Konzen [80],  $Z$  pode ser escrito também na forma

$$Z = \frac{X_{N_2} - X_{N_2^{OX}}}{X_{N_2^F} - X_{N_2^{OX}}},$$

sendo  $X_{N_2^{OX}}$  e  $X_{N_2^F}$  a fração molar de nitrogênio no fluxo do oxidante e do combustível, respectivamente.

A mistura adequada para a queima é atingida na condição de fração de mistura estequiométrica, dada por

$$Z_{st} = \left[ 1 + \frac{\nu_{st} Y_{F,i}}{Y_{OX,i}} \right]^{-1} = \frac{1}{1 + \phi}, \quad (2.12)$$

onde  $\phi$  é chamado de razão de equivalência.

### 2.2 Equações Básicas para Escoamentos Associados com Chamas Difusivas

As equações básicas para escoamentos em combustão resultam da conservação da massa, quantidade de movimento, fração molar das espécies, fração de mistura (para uma reação global) e um balanço de energia. Essas equações serão apresentadas na sequência na sua forma final, pois a dedução das mesmas podem ser encontradas nos livros de Poinso e Veynante [24], Warnatz et al. [72] e Williams [33].

#### 2.2.1 Equação da conservação da massa

A equação da conservação da massa para fluxos reativos é a mesma para fluxos não reativos, uma vez que a combustão não cria nem destrói massa. A conservação da massa da mistura pode ser escrita na forma

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0, \quad (2.13)$$

onde  $\rho$  é a massa específica,  $t$  o tempo,  $(\nabla \cdot = \text{div})$  o operador divergente e a velocidade  $\mathbf{v} = (v_1, v_2, v_3)$  é dada por

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^{n_{sp}} \rho_k \mathbf{v}_k, \quad (2.14)$$

onde  $\rho_k$  e  $\mathbf{v}_k$  são, respectivamente, a massa específica e o campo de velocidade da  $k$ -ésima espécie.

#### 2.2.2 Equação da quantidade de movimento

Desconsiderando a presença de forças externas que atuam sobre as espécies e supondo um fluido newtoniano, a quantidade de movimento é dada na forma da notação

indicial pela equação

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i v_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p_h}{\partial x_i} + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \quad (2.15)$$

considerando um domínio tridimensional onde  $i, j = 1, 2, 3$  [81]. Aqui,  $p_h$  é a pressão hidrodinâmica e no caso de um fluido newtoniano, a equação constitutiva da tensão viscosa é dada por

$$\sigma_{ij} = \mu \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \nabla \cdot \mathbf{v} \right), \quad (2.16)$$

sendo  $\mu$  a viscosidade dinâmica e  $\delta_{ij}$  o delta de Kronecker (cujo o valor é 1, se  $i = j$  e 0, se  $i \neq j$ ) [82].

### 2.2.3 Equações da conservação molar das espécies e fração de mistura

A equação da fração molar das espécies é expressa da seguinte forma

$$\frac{\partial(\rho X_k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j X_k)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \rho D_k \frac{\partial X_k}{\partial x_j} \right) + \dot{w}_k, \quad (2.17)$$

onde  $\dot{w}_k$  é a taxa de reação da  $k$ -ésima espécie. O coeficiente de difusão da espécie  $k$ ,  $D_k$ , é frequentemente caracterizado em termos do número de Lewis, escrito como a razão entre as difusividades térmica e mássica,

$$\text{Le}_k = \frac{\lambda}{\rho c_p D_k}, \quad (2.18)$$

onde  $\lambda$  é a condutividade térmica e  $c_p$  é o calor específico da mistura a pressão constante. Da teoria cinética dos gases,  $\rho \sim 1/T$ ,  $\lambda \sim T^{0.7}$  e  $D_k \sim T^{1.7}$ , de forma que  $\text{Le}_k$  varia pouco na chama [83].

Para a fração de mistura  $Z$ , a equação não tem termos de reação, uma vez que  $Z$  representa os elementos químicos originalmente contidos no combustível e estes são conservados durante a combustão, sendo a equação da fração de mistura dada na forma

$$\frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j Z)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \rho D_k \frac{\partial Z}{\partial x_j} \right). \quad (2.19)$$

### 2.2.4 Balanço de energia

A equação de energia é escrita, neste trabalho, em termos da temperatura  $T$ . A radiação é negligenciada nesta formulação, pois quando as dimensões do domínio são muito maiores que o diâmetro do jato de combustível, em uma chama difusiva na forma de jato, as perdas de calor pelas paredes são normalmente pequenas e a contribuição devido à radiação torna-se negligenciável [84].

Assim, para o caso compressível, supondo pressão constante, capacidades de calor iguais para todas as espécies, desconsiderando as forças externas e os efeitos da gravidade e da radiação, a equação da temperatura torna-se

$$\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j T)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \frac{1}{c_p} \dot{w}'_T, \quad (2.20)$$

onde  $\dot{w}'_T$  é a taxa devido a liberação de calor definida por

$$\dot{w}'_T = - \sum_{k=1}^{n_{sp}} h_k \dot{w}_k. \quad (2.21)$$

A relação entre a temperatura e a entalpia específica pode ser expressa por

$$h_k = h_{k,ref} + \int_{T_{ref}}^T c_{pk} dT, \quad (2.22)$$

onde  $c_{pk}$  é o calor específico e  $h_{k,ref}$  é a entalpia de referência na condição da temperatura de referência  $T_{ref}$ , que pode ser escolhida arbitrariamente; frequentemente são usadas  $T_{ref} = 0 \text{ K}$  ou  $T_{ref} = 298 \text{ K}$ . As entalpias de referência dos produtos da combustão, como  $CO_2$  e  $H_2O$ , são tipicamente negativas.

Em um sistema com várias espécies químicas, o calor específico a pressão constante na mistura é

$$c_p = \sum_{k=1}^{n_{sp}} Y_k c_{pk}. \quad (2.23)$$

Para uma mistura diluída (pobre),  $c_p$  depende somente da temperatura e não da composição da mistura [28]. Para a combustão no ar, a contribuição do nitrogênio é dominante no cálculo de  $c_p$ . A aproximação do calor específico da queima gasosa na mistura estequiométrica é  $c_p = 1.400 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$  [24].

### 2.2.5 Formulação para baixo número de Mach

Neste trabalho estuda-se um escoamento cuja velocidade do fluido  $U$  é baixa se comparada à velocidade do som  $c$ . Assim, o número adimensional formado por essas duas velocidades, isto é, o número de Mach,  $M = U/c$ , será pequeno [43].

No regime de baixo-Mach ( $M < 0,1$ ) a compressibilidade deve-se mais as variações de temperatura do que as variações de pressão. Nesse caso, a discretização das equações de Navier-Stokes na formulação compressível completa podem levar a esquemas numéricos instáveis.

Com o intuito de diminuir a tendência à instabilidade numérica, a aproximação de baixo número de Mach é empregada. Nesse caso, a massa específica varia no espaço somente devido à temperatura. A pressão total  $p$  é separada em duas partes

$$p(\vec{x}, t) = p_t(t) + p_h(\vec{x}, t), \quad (2.24)$$

uma parte térmica  $p_t$ , constante no espaço, e uma parte hidrodinâmica  $p_h$ , a qual é muitas ordens de magnitude menor que  $p_t$ . Portanto, negligenciando a pressão hidrodinâmica na lei dos gases ideais obtém-se a seguinte relação algébrica

$$\rho = \frac{p_t W}{RT}. \quad (2.25)$$

A pressão hidrodinâmica é muito pequena, menor que 0,1% da pressão total, e os gradientes de pressão ainda menores, porém são responsáveis pelos efeitos locais no escoamento. Portanto, a pressão hidrodinâmica deve ser modelada.

A pressão hidrodinâmica é obtida resolvendo a seguinte equação

$$\nabla^2 p_h = \Delta t \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) \right), \quad (2.26)$$

e assim corrige-se a velocidade com os gradientes de pressão. Note que a massa tende a se conservar quando  $\nabla^2 p_h$  vai para zero [85].

Considerando o escoamento turbulento, necessita-se de um claro entendimento da modelagem desse fenômeno para obter resultados coerentes e precisos.

## 2.3 Modelagem da Turbulência

A turbulência é um processo tridimensional complexo caracterizada por uma distribuição contínua de escalas de flutuação, onde as velocidades instantâneas exibem flutuações irregulares e aparentemente aleatórias. Na prática apenas as propriedades estatísticas têm sido reconhecidas e submetidas à análise. As maiores escalas turbulentas são caracterizadas por forças de inércia significativamente maiores do que as forças devido à viscosidade do fluido.

A vorticidade desempenha um papel fundamental na análise da turbulência, pois escoamentos turbulentos são sempre rotacionais [86]. Os grandes vórtices dependem fortemente da geometria do escoamento e da maneira como são gerados; por isso possuem características anisotrópicas e comportamento um tanto determinístico. Ao considerarmos vórtices cada vez menores, a influência da geometria do domínio vai desaparecendo e o padrão do campo turbulento torna-se cada vez mais aleatório e, conseqüentemente, mais isotrópico.

Tennekes e Lumley [87] destacam que uma das características importantes dos escoamentos turbulentos é a sua habilidade para misturar ou transportar propriedades a taxas mais elevadas (várias ordens de magnitude) do que aquelas alcançadas pela difusão molecular; e que a turbulência é um fenômeno do *continuum*, ou seja, os menores vórtices desses escoamentos são tipicamente maiores que a escala de comprimento molecular, fazendo com que a Hipótese do *Continuum* seja válida e o escoamento turbulento seja governado pelas equações de Navier-Stokes.

### 2.3.1 Escalas associadas à turbulência

Em princípio, as equações de Navier-Stokes descrevem ambos os regimes de escoamento, laminar e turbulento, sem a necessidade de informação adicional. Porém, os escoamentos turbulentos com número de Reynolds elevado abrangem uma ampla faixa de escalas de comprimento, tempo e velocidade.

O número de Reynolds relaciona as forças de inércia com as forças viscosas que atuam sobre um fluido, ou seja,

$$\text{Re} = \frac{UL}{\nu}, \quad (2.27)$$

onde  $U$  é a velocidade média do fluido,  $L$  é o comprimento característico do domínio e  $\nu$  é a viscosidade cinemática. Para jatos do tipo jato,  $L$  é usualmente definido em termos do diâmetro interno do injetor ( $L = d$ ).

Segundo Kolmogorov, as menores escalas de comprimento, tempo e velocidade são expressas, respectivamente, por

$$l_\kappa = \left( \frac{\nu^3}{\varepsilon} \right)^{1/4}, \quad (2.28)$$

$$t_\kappa = \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2}, \quad (2.29)$$

$$u_\kappa = (\nu\varepsilon)^{1/4}, \quad (2.30)$$

sendo  $\varepsilon$  a taxa de dissipação viscosa. Nota-se que os únicos parâmetros importantes para o movimento nas pequenas escalas são a taxa de dissipação viscosa e a viscosidade cinemática [88].

O número de Reynolds nessas escalas é escrito da forma  $\text{Re}_\kappa = u_\kappa \cdot l_\kappa / \nu$ . Utilizando as expressões (2.28) e (2.30) observa-se que o número de Reynolds é unitário nas pequenas escalas de Kolmogorov, ilustrando que os efeitos viscosos passam a dominar os efeitos de inércia. Logo, os turbilhões menores que  $l_\kappa$  são dissipados através dos efeitos viscosos e não se desenvolvem.

Para escoamentos plenamente desenvolvidos adota-se a hipótese do equilíbrio, para os quais a taxa de dissipação viscosa (nas pequenas escalas) é igual à taxa na qual a energia, por unidade de massa, é suprida aos grandes vórtices pelo escoamento médio (grandes escalas), a qual é expressa por  $U^2/t$ , onde  $t = L/U$ . Assim pode-se escrever

$$\varepsilon \approx \frac{U^2}{t} = \frac{U^3}{L}. \quad (2.31)$$

Agora, a dissipação viscosa pode ser expressa em função de grandezas características do escoamento médio [89], permitindo a obtenção das seguintes relações entre as pequenas e grandes escalas:

$$l_\kappa = \left(\frac{\nu^3}{\varepsilon}\right)^{1/4} = \left(\frac{\nu^3 L}{U^3}\right)^{1/4} = \frac{L}{\text{Re}^{3/4}}, \quad (2.32)$$

ou analogamente,

$$\frac{t}{t_\kappa} = \text{Re}^{1/2}, \quad (2.33)$$

e

$$\frac{U}{u_\kappa} = \text{Re}^{1/4}. \quad (2.34)$$

Observa-se que as escalas de comprimento, tempo e velocidade dos menores vórtices da turbulência são menores que aquelas dos grandes vórtices e esta diferença é maior quanto maior for o número de Reynolds do escoamento médio. Vê-se que as pequenas escalas têm mais vorticidade e as grandes escalas mais energia.

Baseado nessas escalas pode-se deduzir relações interessantes como o grau de liberdade  $N$  (número de pontos necessários na malha computacional) em cada direção do escoamento. Este deve ser maior que  $L/l_\kappa$  para que a turbulência seja descrita, correspondendo a  $N > \text{Re}^{3/4}$ . Para fluxos com alto valor de Reynolds a malha deverá ser altamente refinada, o que implica a necessidade de ter um grande poder computacional disponível.

Na impossibilidade de simular numericamente todos os componentes do espectro, devido às limitações computacionais, os menores vórtices/escalas são incorporados ao modelo numérico após serem parametrizados pelos chamados modelos de turbulência.

### 2.3.2 Modelagem numérica da turbulência

A modelagem numérica é uma das ferramentas disponíveis para o estudo da turbulência. Grandes esforços têm sido empregados para o desenvolvimento de técnicas que permitam obter respostas mais rápidas e precisas, as mais conhecidas são DNS, RANS e LES.

A DNS (*Direct Numerical Simulation*) consiste em resolver as equações completas de Navier-Stokes tridimensionais e transientes sem modelagem, com malhas bem refinadas e passo de tempo bem pequeno, a fim de capturar todas as escalas turbulentas significativas. Porém, as menores escalas de tempo e comprimento que se tem interesse são menores que as malhas computacionais que podem ser usadas na prática em uma análise numérica. Assim, a Simulação Numérica Direta de escoamentos com alto número de Reynolds requerem potência computacional de altas ordens de grandeza, geralmente, maiores que as disponíveis. Considerando o estágio atual de disponibilidade computacional, as aplicações em DNS estão limitadas a escoamentos turbulentos em regime de baixo número de Reynolds e geometrias simples [43, 44].

Nos escoamentos turbulentos, os valores instantâneos das variáveis flutuam com certa frequência em torno de um valor médio. Para a maioria dos propósitos, conhecer o comportamento médio do escoamento, ou seja, o valor médio assumido por suas variáveis descritivas é suficiente. Para outros, entretanto, é justamente no caráter flutuante dessas variáveis que se tem interesse. Reynolds, em 1895, foi o primeiro a sugerir que o escoamento instantâneo fosse desdobrado em uma componente média (de grande escala) e outra flutuante (de pequena escala) pela separação das variáveis, conforme mostra a equação

$$f = \bar{f} + f'. \quad (2.35)$$

A denominação RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*) é pelo fato de as variáveis das equações de Navier-Stokes serem decompostas numa parte média ( $\bar{f}$ ) e outra flutuante ( $f'$ ), conforme já apresentado. Para fluxos com grandes variações na massa específica, como ocorre na combustão, é conveniente introduzir uma média em relação à massa específica ( $\tilde{f}$ ), chamada média de Favre, em que uma quantidade é decomposta por

$$f = \tilde{f} + f'', \quad (2.36)$$

onde  $\bar{\rho}\tilde{f} = \overline{\rho f}$  é a relação existente entre média de Reynolds e de Favre.

Em simulações RANS, as equações do balanço para as quantidades médias são obtidas substituindo os valores instantâneos das variáveis pelos valores médios mais suas flutuações.

As equações mediadas são semelhantes às equações originais. A diferença é que as variáveis dependentes nas equações RANS são as quantidades médias, ao invés dos valores instantâneos das variáveis. Outra distinção é o aparecimento de termos como  $\widetilde{v_i''v_j''}$  (tensões de Reynolds),  $\widetilde{v_j''X_k''}$  (fluxo turbulento das espécies) e  $\widetilde{v_j''T''}$  (fluxo turbulento de calor), obtendo-se no total mais incógnitas que equações. Portanto, esses termos necessitam de um fechamento. É exatamente sobre este problema que a maioria das pesquisas atua, ou seja, na investigação por melhores modelos de turbulência que solucionem o problema de fechamento.

Modelos RANS podem ser divididos em duas grandes categorias:

- Modelos de viscosidade turbulenta - EVMs

São modelos baseados na hipótese de Boussinesq, detalhada mais adiante, onde as tensões de Reynolds e os fluxos turbulentos são modelados usando parâmetros do fluxo ( $S_{ij}$ ), gradientes de transporte e viscosidade turbulenta ( $\nu_t$ ). Os modelos mais conhecidos são:

$$\begin{aligned} \text{k} - l : \quad \nu_t &\sim \sqrt{\text{k}l} \\ \text{k} - \varepsilon : \quad \nu_t &\sim \frac{\text{k}^2}{\varepsilon} \\ \text{k} - \tau : \quad \nu_t &\sim \text{k}\tau \\ \text{k} - w : \quad \nu_t &\sim \frac{\text{k}}{w} \end{aligned}$$

onde  $\text{k}$  é a energia cinética turbulenta,  $l$  é a escala de comprimento turbulenta,  $\varepsilon$  é a dissipação da energia cinética turbulenta,  $\tau$  é a escala de tempo turbulento e  $w$  é a vorticidade.

- Modelos do Tensor de Reynolds - RSMs

Quando o escoamento apresenta forte comportamento anisotrópico da turbulência, a hipótese de Boussinesq falha. Uma alternativa para o fechamento consiste na obtenção de equações diretas para o transporte das tensões de Reynolds. Esses modelos são referenciados na literatura como modelos de fechamento direto ou de segunda ordem [89].

Para obter mais detalhes da técnica RANS pode-se consultar os trabalhos de Bredberg [49], Gatski et al. [90], Cebeci [91], entre muitos outros.

A ferramenta utilizada neste trabalho para a simulação de escoamentos turbulentos é a Simulação de Grandes Escalas. A LES (*Large Eddy Simulation*) consiste em calcular as grandes estruturas do fluxo, enquanto as menores são modeladas em função das grandes. Estruturas maiores de fluxos turbulentos, em geral, dependem da geometria do sistema, ao contrário das menores escalas, que possuem características mais universais [42]. Assim, modelos de turbulência são mais eficientes quando descrevem também as menores escalas.

Do ponto de vista das flutuações das variáveis e custo computacional, a técnica LES pode estar situada entre a técnica DNS, onde todas as flutuações são, em princípio, resolvidas, e a modelagem RANS, onde somente os valores médios são resolvidos, enquanto as flutuações são parametrizadas, conforme mostra a Figura 2.1.

Em combustão, LES está presente em inúmeros trabalhos [92, 85, 93, 94, 95], devido à sua eficiência e por não exigir esforço computacional excessivo. Esses foram os motivos pelo qual se optou em trabalhar com essa técnica. Os detalhes da Simulação de Grandes Escalas estão na próxima subseção.

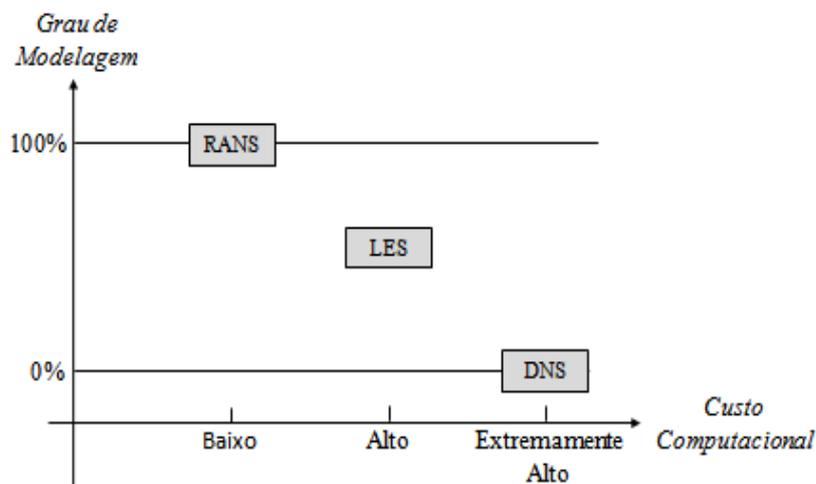


Figura 2.1: Custo computacional e grau de modelagem dos modelos de turbulência.

### 2.3.3 Simulação de Grandes Escalas aplicada à combustão

A simulação das grandes escalas é conduzida tal como a técnica DNS, com discretizações espaciais e temporais bastante refinadas, onde são resolvidas as equações instantâneas apenas para as escalas mais significativas do escoamento. As pequenas escalas, as quais têm um comportamento mais isotrópico e menos dependente dos contornos físicos, são conhecidas como escalas submalha e são modeladas por um modelo algébrico simples, o qual é denominado de modelo submalha.

Nessa técnica, utiliza-se um filtro que separa as grandes estruturas da turbulência, ou seja, os grandes vórtices que transportam energia e quantidade de movimento, das pequenas estruturas, representadas pelos pequenos vórtices, onde prevalece a isotropia.

A aplicação do processo de filtragem espacial sobre as grandezas implica a imposição de um tamanho de filtro definido, onde normalmente adota-se o mesmo valor do tamanho dos elementos, ou volume de controle da malha construída.

A primeira etapa dessa metodologia é a separação das variáveis em componentes correspondentes às grandes escalas  $\bar{f}(\vec{x}, t)$  e às escalas submalha  $f'(\vec{x}, t)$ , chamada

decomposição de Reynolds, ou seja

$$f(\vec{x}, t) = \bar{f}(\vec{x}, t) + f'(\vec{x}, t). \quad (2.37)$$

A função filtro define o campo das grandes escalas. A função filtrada  $\bar{f}(\vec{x}, t)$ , é dada por

$$\bar{f}(\vec{x}, t) = \int_V G(\vec{x} - \vec{x}') f(\vec{x}', t) d\vec{x}'. \quad (2.38)$$

A função  $G$ , na equação acima, é um filtro espacial. Uma forma simples de filtro espacial é conhecido como “box” [96], dado pela função

$$G(\vec{x} - \vec{x}') = \begin{cases} \frac{1}{V} & \text{se } |\vec{x} - \vec{x}'| \leq l_c \\ 0 & \text{se } |\vec{x} - \vec{x}'| > l_c \end{cases} \quad (2.39)$$

Aqui,  $V$  é o volume de integração para a filtragem e o comprimento característico  $l_c$  determina a frequência de corte do filtro. Nesse caso, a função filtro somente não se anula na região onde se realiza o processo de média.

No escoamento as propriedades do fluido variam em função do tempo e da posição, sendo necessário considerar a variação da massa específica. A presença dessas flutuações dificulta a manipulação e solução das equações, pois irão aparecer correlações do tipo  $\overline{\rho' f'}$ . Para massa específica variável, introduz-se a média de Favre, uma média ponderada em massa e, assim como em RANS, as grandezas do escoamento podem ser decompostas da seguinte maneira:

$$f(\vec{x}, t) = \tilde{f}(\vec{x}, t) + f''(\vec{x}, t), \quad (2.40)$$

onde o filtro Favre é dado conforme

$$\tilde{f}(\vec{x}, t) = \frac{1}{\bar{\rho}} \int_V G(\vec{x} - \vec{x}') \rho f(\vec{x}', t) d\vec{x}', \quad (2.41)$$

obtendo a relação

$$\tilde{f} = \frac{\overline{\rho f}}{\bar{\rho}}. \quad (2.42)$$

O procedimento da média de Favre elimina as flutuações de massa específica das equações médias, simplificando a solução numérica. Porém, não remove o efeito que as

flutuações de massa específica têm sobre a turbulência. Portanto, a média de Favre é uma simplificação matemática, mas não física do escoamento.

Aplicando a média nas equações (2.15), (2.17), (2.19) e (2.20), obtém-se as equações filtradas para quantidade de movimento, fração molar das espécies, fração de mistura e temperatura, respectivamente, conforme segue abaixo:

$$\frac{\partial(\overline{\rho\tilde{v}_i})}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{\rho\tilde{v}_i\tilde{v}_j})}{\partial x_j} = -\frac{\partial\overline{p_h}}{\partial x_i} + \frac{\partial\overline{\sigma_{ij}}}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} [\overline{\rho(\widetilde{v_i v_j} - \tilde{v}_i\tilde{v}_j)}], \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial(\overline{\rho\widetilde{X}_k})}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{\rho\tilde{v}_j\widetilde{X}_k})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\rho D_k} \frac{\partial\widetilde{X}_k}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} [\overline{\rho(\widetilde{v_j X_k} - \tilde{v}_j\widetilde{X}_k)}] + \overline{\dot{w}_k}, \quad (2.44)$$

$$\frac{\partial(\overline{\rho\widetilde{Z}})}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{\rho\tilde{v}_j\widetilde{Z}})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\rho D_k} \frac{\partial\widetilde{Z}}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} [\overline{\rho(\widetilde{v_j Z} - \tilde{v}_j\widetilde{Z})}], \quad (2.45)$$

$$\frac{\partial(\overline{\rho\widetilde{T}})}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{\rho\tilde{v}_j\widetilde{T}})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\overline{\lambda}}{c_p} \frac{\partial\widetilde{T}}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} [\overline{\rho(\widetilde{v_j T} - \tilde{v}_j\widetilde{T})}] + \frac{1}{c_p} \overline{\dot{w}'_T}. \quad (2.46)$$

O procedimento da filtragem foi desenvolvido no trabalho de Vaz [22], omitindo-o aqui. Nesse conjunto de equações, as seguintes quantidades devem ser modeladas:

- Tensões de Reynolds não resolvidas  $\overline{\rho(\widetilde{v_i v_j} - \tilde{v}_i\tilde{v}_j)}$ .
- Fluxos das espécies  $\overline{\rho(\widetilde{v_j X_k} - \tilde{v}_j\widetilde{X}_k)}$ , mistura  $\overline{\rho(\widetilde{v_j Z} - \tilde{v}_j\widetilde{Z})}$  e fluxos de calor  $\overline{\rho(\widetilde{v_j T} - \tilde{v}_j\widetilde{T})}$  não resolvidos.

A modelagem da combustão turbulenta propõe um fechamento para as quantidades indefinidas que aparecem nas equações do balanço filtradas. Esses termos podem ser convenientemente modelados em LES através de modelos submalha, juntamente com a hipótese de Boussinesq.

A abordagem mais comum para a modelagem da tensão de Reynolds é conhecida como hipótese de Boussinesq. Esta utiliza o conceito de viscosidade turbulenta e constitui

parte importante da maioria dos modelos de turbulência. Esse conceito foi introduzido por Boussinesq, em 1877, e baseia-se em uma analogia entre as tensões turbulentas e as tensões viscosas do escoamento laminar, onde se assume que as tensões turbulentas são proporcionais ao gradiente de velocidade média do escoamento, onde o coeficiente de proporcionalidade é chamado de viscosidade turbulenta  $\nu_t$ .

Assim, realizando-se uma analogia com a equação (2.16) tem-se

$$\overline{\rho}(\widetilde{v_i v_j} - \widetilde{v_i} \widetilde{v_j}) = -\sigma_{ij}^{sgs}, \quad (2.47)$$

onde as tensões turbulentas submalha são dadas por

$$\sigma_{ij}^{sgs} = 2\nu_t \left( \widetilde{S}_{ij} - \frac{1}{3} \widetilde{S}_{kk} \delta_{ij} \right), \quad (2.48)$$

e

$$\widetilde{S}_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \widetilde{v}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \widetilde{v}_j}{\partial x_i} \right). \quad (2.49)$$

A utilização da hipótese de Boussinesq simplifica o problema de fechamento do sistema de equações, pois ao invés de ser necessário introduzir várias equações adicionais para cada um dos componentes do tensor de Reynolds, basta introduzir uma equação para a viscosidade turbulenta. A hipótese de Boussinesq não constitui um modelo de turbulência, os modelos submalha é que determinarão o valor da viscosidade turbulenta.

Entre as tensões viscosas e as tensões turbulentas, existem dois aspectos a serem considerados. O primeiro é que a viscosidade turbulenta não é uma propriedade do fluido e sim do escoamento, pois depende fortemente do estado da turbulência, ou seja,  $\nu_t$  pode variar significativamente de um ponto a outro no interior do escoamento.

Quanto ao segundo aspecto a ser considerado, observa-se que o coeficiente de viscosidade turbulento é igual para todas as componentes das tensões de Reynolds  $\sigma_{ij}^{sgs}$ . Essa concepção de viscosidade turbulenta isotrópica é uma simplificação, cujo realismo é limitado em escoamentos mais complexos.

Como em RANS, os fluxos das espécies, da mistura e do calor não resolvidos podem ser modelados usando a hipótese do gradiente, como

$$\bar{\rho}(\widetilde{v_j X_k} - \widetilde{v_j} \widetilde{X_k}) = -\bar{\rho} D_t \frac{\partial \widetilde{X_k}}{\partial x_j}, \quad (2.50)$$

$$\bar{\rho}(\widetilde{v_j Z} - \widetilde{v_j} \widetilde{Z}) = -\bar{\rho} D_t \frac{\partial \widetilde{Z}}{\partial x_j}, \quad (2.51)$$

$$\bar{\rho}(\widetilde{v_j T} - \widetilde{v_j} \widetilde{T}) = -\bar{\rho} D_t \frac{\partial \widetilde{T}}{\partial x_j}. \quad (2.52)$$

A difusividade turbulenta  $D_t$ , é dada por

$$D_t = \frac{\nu_t}{\varrho_t}, \quad (2.53)$$

onde  $\varrho_t$  corresponde ao número de Prandtl turbulento, para o transporte de calor, ou o número de Schmidt, para o transporte de massa. Note que  $D_t$  e  $\nu_t$  têm as mesmas dimensões e suas unidades são  $m^2 s^{-1}$ .

Como a viscosidade turbulenta é geralmente muito maior que a viscosidade molecular ( $\nu_t \gg \nu$ ), neste trabalho negligencia-se a viscosidade molecular. Assim, as equações do balanço passam a ser escritas conforme:

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \widetilde{v_i})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho} \widetilde{v_i} \widetilde{v_j})}{\partial x_j} = -\frac{\partial \bar{p}_h}{\partial x_i} + \frac{\partial \sigma_{ij}^{sgs}}{\partial x_j}, \quad (2.54)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \widetilde{X_k})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho} \widetilde{v_j} \widetilde{X_k})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \bar{\rho} D_t \frac{\partial \widetilde{X_k}}{\partial x_j} \right) + \bar{w}_k, \quad (2.55)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \widetilde{Z})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho} \widetilde{v_j} \widetilde{Z})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \bar{\rho} D_t \frac{\partial \widetilde{Z}}{\partial x_j} \right), \quad (2.56)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \widetilde{T})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho} \widetilde{v_j} \widetilde{T})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \bar{\rho} D_t \frac{\partial \widetilde{T}}{\partial x_j} \right) + \frac{1}{c_p} \overline{\dot{w}'_T}. \quad (2.57)$$

Juntamente com a equação para a massa específica

$$\bar{\rho} = \frac{p_t W}{R \widetilde{T}}, \quad (2.58)$$

e a pressão hidrodinâmica

$$\nabla^2 \bar{p}_h = \Delta t \left( \frac{\partial \bar{p}}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho} \tilde{\mathbf{v}}) \right). \quad (2.59)$$

A seguir, o modelo submalha de Smagorinsky é descrito para modelar a viscosidade turbulenta. O objetivo do modelo submalha é representar a transferência de energia entre as escalas filtradas e as escalas submalha, fazendo o “papel” da cascata de energia.

Entre algumas alternativas, o modelo de Smagorinsky de 1963 [48] é escolhido para a modelagem da viscosidade turbulenta. Esse modelo é um dos mais antigos e popular devido à sua formulação simples [92, 47], dada por

$$\nu_t = (C_s \Delta)^2 |\tilde{S}_{ij}|, \quad (2.60)$$

sendo  $|\tilde{S}_{ij}| = (2\tilde{S}_{ij}\tilde{S}_{ij})^{1/2}$  a norma de Frobenius,  $\tilde{S}_{ij}$  o tensor deformação das escalas resolvidas,  $\Delta = (dxdydz)^{1/3}$  o tamanho do filtro e  $C_s$  a constante de Smagorinsky para a qual assumiu-se o valor 0,2.

Outra opção de modelo submalha é o modelo dinâmico de Germano. Nesse modelo a aproximação de Smagorinsky é aprimorada através da determinação do coeficiente  $C_s$  dependendo do tempo e do espaço.

A base do modelo de Germano é o uso de filtros de tamanhos diferentes [50]. No primeiro usa-se as dimensões da malha e no segundo um múltiplo dessa dimensão, chamado filtro teste,  $\hat{\Delta} = \alpha\Delta$  ( $\alpha \sim 2$ ). Com base no uso de dois níveis de escala conclui-se que na modelagem dinâmica usa-se a informação do nível de energia contido nas menores escalas resolvidas situadas entre as escalas dos dois filtros.

A função a ser determinada varia com o tempo e com o espaço. Ela deve se anular nas regiões de escoamentos laminares e próximas de fronteiras sólidas. O coeficiente  $C_s$  é obtido da relação

$$\mathcal{L}_{ij} - \frac{1}{3}\mathcal{L}_{kk}\delta_{ij} = 2C_s M_{ij}, \quad (2.61)$$

onde  $\mathcal{L}_{ij} = \widehat{\widehat{u}_i \widehat{u}_j} - \widehat{\widehat{u}_i} \widehat{\widehat{u}_j}$  é a identidade de Germano e  $M_{ij} = \alpha^2 \Delta^2 |\widehat{\widehat{S}}_{ij}| \widehat{\widehat{S}}_{ij} - \widehat{\Delta}^2 |\widehat{\widehat{S}}_{ij}| \widehat{\widehat{S}}_{ij}$

O modelo de Germano capta melhor o efeito da turbulência, porém tem um alto custo computacional. Por esse motivo, vários autores o empregam somente na direção principal do fluxo. Neste trabalho emprega-se somente o modelo de Smagorinsky.

Para que a modelagem de uma chama difusiva turbulenta de etanol esteja completa, falta introduzir o efeito das gotas que surgem no combustível sendo injetado, vaporizado e queimado em um jato, pois o etanol é um combustível líquido.

## 2.4 Combustão em Um Jato Contendo Gotas

As equações são escritas, convenientemente, na forma Lagrangeana para as gotas e incorporadas na descrição Euleriana do escoamento para a fase gasosa. Aqui, o efeito global do conjunto de gotas é considerado pela introdução de termos fonte apropriados nas equações da fase gasosa.

### 2.4.1 Equações da fase gasosa

As equações na forma Euleriana para a fase gasosa, já na forma filtrada para LES, são escritas conforme, para  $i, j = 1, 2, 3$

- Quantidade de movimento

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{v}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{v}_i\tilde{v}_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial\bar{p}_h}{\partial x_i} + \frac{\partial\sigma_{ij}^{sgs}}{\partial x_j} + \tilde{S}_{v_i} \quad (2.62)$$

- Fração molar da espécie  $k$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{X}_k)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{v}_j\tilde{X}_k)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \bar{\rho}D_t \frac{\partial\tilde{X}_k}{\partial x_j} \right) + \bar{w}_k + \tilde{S}_{X_k} \quad (2.63)$$

- Fração de mistura

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Z})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{v}_j\tilde{Z})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \bar{\rho}D_t \frac{\partial\tilde{Z}}{\partial x_j} \right) + \tilde{S}_Z \quad (2.64)$$

- Energia

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{h})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{v}_j\tilde{h})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \bar{\rho}D_t \frac{\partial\tilde{h}}{\partial x_j} \right) + \tilde{S}_h \quad (2.65)$$

Os termos  $\tilde{S}_i$  que aparecem nessas equações referem-se a presença das gotas, cujo efeito é modelado em seu conjunto [97, 98]. Os termos fonte representam a quantidade de movimento, fração de mistura, entalpia e fração molar que é transferida à fase gasosa pela fase líquida. Esses termos são obtidos via uso de modelos de gaseificação de gotas, que descrevem a evaporação e combustão de uma simples gota ao longo de sua trajetória. A velocidade do gás é usada para computar a força de arraste atuando nas gotas, a temperatura do gás e a fração molar de vapor são usados para calcular a evaporação das gotas.

Assume-se que a massa específica das gotas é muito maior que a da fase gasosa, de forma que somente as forças de arraste e gravidade são importantes [99]. O efeito da tensão de cisalhamento do escoamento agindo na gota é desconsiderado. Adicionalmente, a quebra, a colisão e os efeitos devido à concentração de gotas são desconsiderados [53].

Os termos fonte  $\tilde{S}_i$ , devido à interação entre a fase gasosa e a fase dispersa, são expressos usando o número total de gotas  $N_d$  existentes no volume de controle da fase gasosa [100, 53] e podem ser aproximados por:

$$\tilde{S}_{v_i} = -\frac{1}{\Delta V} \sum^{N_d} \left[ f_1 \frac{m_d}{\tau_d} (v_i - v_{d,i}) + \frac{dm_d}{dt} v_{d,i} \right], \quad (2.66)$$

$$\tilde{S}_{X_k} = -\frac{1}{\Delta V} \sum^{N_d} \frac{dm_d}{dt}, \quad \text{se } k = F \quad (\text{combustível}), \quad (2.67)$$

$$\tilde{S}_{X_k} = 0, \quad \text{se } k \neq F, \quad (2.68)$$

$$\tilde{S}_Z = -\frac{\phi}{\phi + Y_{O_2}} \left[ \frac{1}{\Delta V} \sum^{N_d} \frac{dm_d}{dt} \right], \quad (2.69)$$

$$\tilde{S}_h = -\frac{1}{\Delta V} \sum^{N_d} \left[ \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (m_d v_{d,i} v_{d,i}) + Q_d + \frac{dm_d}{dt} h_{V,S} \right]. \quad (2.70)$$

### 2.4.2 Equações para massa, velocidade e temperatura da gota

As equações na forma Lagrangeana para massa  $m_d$ , velocidade  $v_{d,i}$  e temperatura  $T_d$  da gota são dadas por

$$\frac{dm_d}{dt} = -\frac{\text{Sh}}{3\text{Sc}} \frac{m_d}{\tau_d} \ln(1 + B_M), \quad (2.71)$$

$$\frac{dv_{d,i}}{dt} = \frac{f_1}{\tau_d} (v_i - v_{d,i}) + g_i, \quad (2.72)$$

$$\frac{dT_d}{dt} = \frac{Q_d}{m_d c_{p,d}} + \frac{1}{m_d} \frac{dm_d}{dt} \frac{L_v}{c_{p,d}}, \quad (2.73)$$

onde  $Q_d = f_2 m_d \text{Nuc}_p (T - T_d) / (3\text{Pr}\tau_d)$  é a transferência de calor no interior da gota,  $h_{V,S} = h_v^0 + c_{p,v} T_d$  é a entalpia de vaporização na superfície da gota e  $L_v = h_v^0 - (c_p - c_{p,d}) T_d$  é o calor latente de vaporização. Considera-se que  $h_v^0 \simeq 10^5 \text{ J/K}$ ,  $c_p \simeq 1.400 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$  e o calor específico da gota  $c_{p,d} \simeq 2.000 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$ ;  $B_M \simeq 10^0$  é o número de transferência de massa (*Spalding*),  $f_1$  e  $f_2 \simeq 1$  são fatores de correção devido ao arraste de Stokes,  $\phi$  é a taxa de equivalência e  $g$  a aceleração da gravidade.

O número de Nusselt e Sherwood são dados, respectivamente, por

$$\text{Nu} \simeq 2 + 0,6 \text{Re}_d^{1/2} \text{Pr}^{1/3}, \quad (2.74)$$

$$\text{Sh} \simeq 2 + 0,6 \text{Re}_d^{1/2} \text{Sc}^{1/3}, \quad (2.75)$$

onde  $\text{Pr}$  é o número de Prandtl e  $\text{Sc}$  o número de Schmidt na fase gasosa. O número de Reynolds da gota é baseado na velocidade  $U_{sl} = |v_i - v_{d,i}|$  e definido como

$$\text{Re}_d = \frac{\rho U_{sl} d_d}{\mu}. \quad (2.76)$$

O tempo de resposta das gotas é definido por

$$\tau_d = \frac{\rho_d d_d^2}{18\mu}, \quad (2.77)$$

sendo  $\rho_d$  a massa específica da gota,  $d_d$  o diâmetro das gotas e  $\mu$  a viscosidade da fase gasosa.

A introdução desse modelo para as gotas em um código escrito na formulação Euleriana facilita a sua implementação e fornece bons resultados globais.

## 3 MECANISMOS REDUZIDOS PARA A COMBUSTÃO

Neste capítulo apresenta-se uma breve revisão de alguns conceitos da cinética da combustão como reação elementar, reação global, ordem de reação, taxa de reação, entre outros. Essas definições são de suma importância para entender como se obtém mecanismos reduzidos para a cinética do etanol.

### 3.1 Cinética Química

A cinética química é a parte da ciência química dedicada ao estudo quantitativo da taxa de reação química e dos fatores que a influenciam como temperatura, pressão e concentração das espécies químicas.

Reações químicas são conjuntos de fenômenos nos quais duas ou mais substâncias reagem entre si, dando origem a diferentes compostos [101]. Pela teoria da colisão, para ocorrer uma reação química é necessário que: as moléculas dos reagentes colidam entre si; a colisão ocorra com orientação favorável à formação do complexo ativado; as colisões entre as moléculas alcancem uma energia suficiente para causar o rearranjo dos átomos, sendo essa energia mínima chamada de energia de ativação.

Uma reação química com dois reagentes e dois produtos é representada pela equação (3.1), onde os reagentes aparecem no primeiro membro e os produtos no segundo,



sendo  $\nu'_k$  o número de moles da espécie  $k$  que aparecem como reagente e  $\nu''_k$  o número de moles da espécie  $k$  que aparecem como produto. Espécies que não são reagentes têm  $\nu'_k = 0$  e aquelas que não aparecem como produto têm  $\nu''_k = 0$ .

Formalmente, as equações de reações podem ser escritas, baseadas no princípio de conservação dos elementos durante a reação, da forma



onde  $M_k$  representa o símbolo químico da  $k$ -ésima espécie,  $\nu'_k$  e  $\nu''_k$  os coeficientes estequiométricos dessa espécie [102]. O símbolo  $\rightleftharpoons$  indica que a reação é reverssível, ocorre tanto para frente (*forward*), como para trás (*backward*). Uma reação direta de (3.2) implica que, se  $\nu''_k > \nu'_k$  então são formados  $\nu''_k - \nu'_k$  moles de  $M_k$ ; caso contrário, desaparecem  $(\nu'_k - \nu''_k)$  moles de  $M_k$ .

Nos processos químicos distinguem-se dois tipos principais de reações, a elementar e a global.

### 3.1.1 Reações elementar e global

Alguns processos químicos ocorrem em várias etapas. Uma reação elementar é aquela que ocorre em nível molecular exatamente da forma como é descrita pela equação de reação, ocorrendo em uma única etapa [72]. Reações elementares trocam átomos ou grupos atômicos entre as moléculas envolvidas [32].

Reações globais são aquelas que ocorrem em mais de uma etapa e são consequência de várias reações elementares. Para sua obtenção é necessário estudos experimentais ou modelos matemáticos, com o objetivo de determinar a ordem de reação, pois ao contrário das reações elementares, suas ordens de reação não são necessariamente condizentes com a molecularidade da reação.

### 3.1.2 Taxa de reação

A taxa de reação pode ser expressa como a rapidez com que os reagentes são consumidos ou a rapidez com que os produtos são formados [103]. Para uma reação

química irreversível (3.1) a taxa de reação é dada por

$$w = -\frac{1}{\nu'_A} \frac{d[X_A]}{dt} = -\frac{1}{\nu'_B} \frac{d[X_B]}{dt} = \frac{1}{\nu''_C} \frac{d[X_C]}{dt} = \frac{1}{\nu''_D} \frac{d[X_D]}{dt}, \quad (3.3)$$

onde  $[X_k]$  representa a concentração da  $k$ -ésima espécie,  $d[X_k]/dt$  a taxa molar de consumo/produção e  $t$  o tempo. O sinal negativo vem do fato da espécie  $A$  e  $B$  estarem sendo consumidas, ou seja, desaparecendo do meio reacional. Sua variação de concentração será negativa, fazendo com que a taxa de reação seja sempre positiva. A taxa de reação correspondente à concentração dos reagentes é expressa por

$$w = \dot{k}[X_A]^m[X_B]^n = \dot{k} \left( \frac{\rho}{W} X_A \right)^m \left( \frac{\rho}{W} X_B \right)^n. \quad (3.4)$$

Os valores de  $m$  e  $n$  são as ordens da reação química, e  $\dot{k}$  é o coeficiente da taxa de reação [104].

De maneira geral, para a equação química (3.2), a taxa molar de cada espécie pode ser escrita da forma

$$\frac{d[X_k]}{dt} = (\nu''_k - \nu'_k)w, \quad (3.5)$$

sendo a taxa total dada por

$$w = \dot{k}_f \prod_{k=1}^{n_{sp}} [X_k]^{\nu'_k} - \dot{k}_b \prod_{k=1}^{n_{sp}} [X_k]^{\nu''_k}, \quad (3.6)$$

onde indica-se por  $\dot{k}_f$  o coeficiente da taxa de reação direta, e por  $\dot{k}_b$  o coeficiente da taxa de reação inversa.

Quando várias reações estão envolvidas no processo reativo, a contribuição de cada uma é somada para calcular a taxa molar de consumo/produção de cada espécie, isto é,

$$\dot{w}_k = W_k \sum_{r=1}^{n_r} (\nu''_{kr} - \nu'_{kr}) \left[ \dot{k}_{fr} \prod_{i=1}^{n_{sp}} [X_i]^{\nu'_{ir}} - \dot{k}_{br} \prod_{i=1}^{n_{sp}} [X_i]^{\nu''_{ir}} \right], \quad (3.7)$$

onde  $\nu'_{kr}$  e  $\nu''_{kr}$  são os coeficientes estequiométricos da  $k$ -ésima espécie na reação  $r$  [29].

### 3.1.3 Ordens de reação

Em cinética química, a ordem de reação com respeito a certo reagente é definida como a potência a qual seu termo de concentração na equação da taxa é elevado. Assim, na equação (3.4) a reação é de ordem  $m$  com relação ao reagente  $A$ , de ordem  $n$  com relação ao reagente  $B$  e de ordem  $(m + n)$  para a reação total. As ordens de reação são determinadas experimentalmente.

Um ponto importante é a relação entre a ordem da reação, com relação a uma espécie, e seu coeficiente estequiométrico. Eles só serão iguais se o processo químico for elementar, ou seja, se ele ocorrer em apenas uma etapa, sem a geração de intermediários.

Nota-se que as fórmulas (3.6) e (3.7) somente são válidas para mecanismos químicos baseados em relações elementares. Reações globais podem ter ou não ordens de reação iguais a seus coeficientes estequiométricos.

### 3.1.4 Coeficiente da taxa de reação

O coeficiente da taxa de reação ou também denominado velocidade específica de reação relaciona-se com a temperatura pela lei de Arrhenius modificada

$$\dot{k} = \dot{A}T^\beta \exp(-E/RT), \quad (3.8)$$

onde  $\dot{A}$  é um termo de frequência (coeficiente pré-exponencial),  $T$  a temperatura,  $\beta$  o expoente da temperatura,  $E$  a energia de ativação e  $R$  a constante universal dos gases ideais. As constantes  $\dot{A}$ ,  $\beta$  e  $E$  são geralmente determinadas por experimentos. Observa-se que as energias de ativação para as reações direta e inversa não são iguais, o que indica que as reações direta e inversa possuem velocidades específicas diferentes [32].

A velocidade das reações químicas depende de uma série de fatores: concentração de reagentes, superfície de contato, pressão, temperatura e a presença de catalisadores. Esses fatores nos permitem alterar a velocidade natural de uma reação química, resultando para cada efeito:

**Concentração de reagentes:** quanto maior a concentração dos reagentes maior será a velocidade da reação. Para que aconteça uma reação entre duas ou mais substâncias é necessário que as moléculas se choquem, de modo que haja quebra das ligações com consequente formação de outras novas. O número de colisões irá depender das concentrações dos reagentes.

**Superfície de contato:** um aumento da superfície de contato aumenta a velocidade da reação. Um exemplo é quando dissolvemos um comprimido efervescente triturado e ele se dissolve mais rapidamente do que se estivesse inteiro, isso acontece porque aumentamos a superfície de contato que reage com a água.

**Pressão:** quando se aumenta a pressão de um sistema gasoso, aumenta-se a velocidade da reação, mas o seu efeito tende a ser menor que o da temperatura.

**Temperatura:** quando se aumenta a temperatura de um sistema, ocorre também um aumento na velocidade da reação. Aumentar a temperatura significa aumentar a energia cinética das moléculas. No nosso dia a dia observamos esse fato quando estamos cozinhando e aumentamos a chama do fogão para que o alimento atinja o grau de cozimento mais rápido.

**Catalisadores:** os catalisadores são substâncias que aceleram o mecanismo de reação sem sofrer alteração permanente, isto é, durante a reação eles não são consumidos. Os catalisadores permitem que a reação tome um caminho alternativo, que exige menor energia de ativação, fazendo com que a reação se processe mais rapidamente. É importante lembrar que um catalisador acelera a reação, mas não aumenta o rendimento, ou seja, ele produz a mesma quantidade de produto, mas num período de tempo menor.

As reações de um mecanismo apresentam várias propriedades características. O conhecimento dessas propriedades melhora o entendimento do sistema de reações e fornece informações para simplificar o mecanismo através da eliminação de passos que são irrelevantes para o problema nas condições em que se encontra.

## 3.2 Método de Redução Sistemático

Como foi descrito anteriormente, mecanismos cinéticos detalhados envolvem um grande número de espécies com diferentes escalas de tempo. Conseqüentemente, existe a necessidade de desenvolver, a partir desses mecanismos detalhados, os correspondentes mecanismos reduzidos com menos variáveis e rigidez moderada, mantendo a precisão e a abrangência dos mecanismos cinéticos detalhados.

Duas medidas frequentemente adotadas para tais simplificações são as hipóteses de regime permanente e de equilíbrio parcial [72]; juntas elas formam o chamado Método de Redução Sistemático (MRS).

### 3.2.1 A hipótese de regime permanente

A hipótese de regime permanente pode ser justificada de diversas maneiras. Em termos físicos, se a taxa com que é consumida a espécie  $k$  é mais rápida que a taxa pela qual ela é formada, sua concentração sempre permanece muito menor que a dos reagentes iniciais e a dos produtos finais. Como a concentração permanece pequena, sua derivada temporal também, se comparada às derivadas temporais das outras espécies. Assim,

$$\frac{d[X_k]}{dt} \simeq 0 = \sum_{r=1}^{n_r} \nu'_{kr} w_k, \quad (3.9)$$

onde  $w_k$  representa a taxa de reação da espécie  $k$ .

O erro introduzido por cada hipótese de regime permanente é tipicamente da ordem das razões das concentrações [32]. Portanto, quando se elimina elementos de baixa concentração o erro é pequeno.

### 3.2.2 A hipótese de equilíbrio parcial

As hipóteses de equilíbrio parcial e regime permanente têm essencialmente o mesmo objetivo, ambas são usadas para encontrar relações algébricas aproximadas para a

espécie reativa rápida em termos das espécies reativas lentas. Para encontrar as relações algébricas com a hipótese de equilíbrio parcial, certas reações elementares são consideradas estar em equilíbrio, ou seja, a taxa de reação direta e inversa são da mesma ordem e rápidas, não havendo necessidade de considerar o seu acoplamento com as outras taxas de reação e com as escalas do fenômeno de transporte [72].

### 3.2.3 Esquema de redução do mecanismo do etanol

Um modelo cinético químico detalhado para o etanol foi apresentado por Marinov [4]. Nesse modelo usa-se submecanismos de reações desenvolvidos para a oxidação do hidrogênio, monóxido de carbono, metano, etileno, etano, acetileno, propano e metanol. O mecanismo de oxidação do etanol apresentado na Tabela A.1, em anexo, é formado por 56 espécies e 372 reações reversíveis. Esse mecanismo foi validado utilizando dados experimentais obtidos em tubos de choque, medições da velocidade de queima em bombas de volume constante e utilizando a configuração *counterflow twin-flame*, uma chama com fluxos de ar e combustível em direções opostas [57].

Considerando as reações elementares, apresentadas na Tabela A.1, propõe-se um processo de redução do mecanismo do etanol baseado nas velocidades específicas diretas ( $\dot{k}_f$ ). A estratégia proposta é inspirada no trabalho de Peters [67], onde um mecanismo reduzido pode ser obtido usando os seguintes passos:

1. Estimar a ordem de magnitude da velocidade específica das reações elementares;
2. Introduzir a hipótese de equilíbrio parcial;
3. Definir a cadeia principal;
4. Identificar as reações da cadeia principal e suas taxas;
5. Aplicar a hipótese de regime permanente;

6. Justificar o mecanismo reduzido pela análise assintótica.

A cadeia principal de decomposição do etanol é mostrada na Figura 3.1. O composto e os números que aparecem ao lado das setas representam, respectivamente, os radicais que reagem para formar o produto final indicado pela seta e o número da reação escolhida.

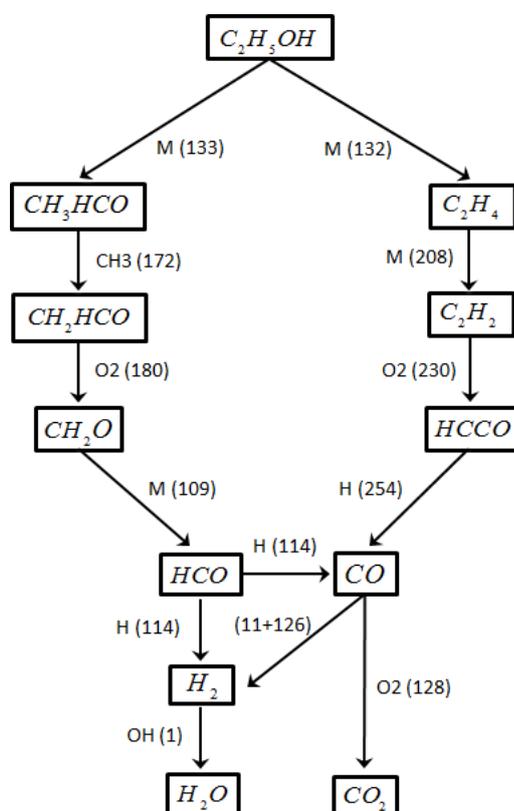


Figura 3.1: Diagrama da cadeia principal do mecanismo reduzido do etanol.

O caminho preferencial é escolhido através de uma análise da ordem de magnitude da velocidade específica de cada reação elementar, pela equação (3.8). Os valores de  $A$ ,  $\beta$  e  $E$  são retirados da Tabela A.1 (apêndice), e para esse cálculo utilizou-se  $T = 900\text{ K}$  e  $R = 1,98\text{ cal}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ . No decorrer do processo aplica-se a hipótese de equilíbrio parcial para as reações rápidas, eliminando as reações que possuem velocidade específica superior a  $1,2 \times 10^{15}$ . Esta análise é validada para temperaturas acima de  $600\text{ K}$ .

A decomposição do etanol é apresentada na Tabela 3.1. Entre os produtos de decomposição estão  $CH_2OH$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_3HCO$ ,  $C_2H_4OH$ ,  $CH_3CHOH$  e  $CH_3CH_2O$ . Das relações elementares descritas nessa tabela, a reação 132 é significativa, pois tem uma das menores velocidades específicas e a concentração de etileno ( $C_2H_4$ ) em chamas de etanol é alta [57]. O etileno, além de ser uma decomposição direta do etanol, também é formado a partir do  $C_2H_5$ ,  $CH_3CHOH$  e  $CH_3CH_2O$ .

Tabela 3.1: *Etapas da decomposição do etanol.*

Número	Reação	$k_f$
130	$C_2H_5OH + M \rightarrow CH_2OH + CH_3 + M$	$3,92 \times 10^{-04}$
131	$C_2H_5OH + M \rightarrow C_2H_5 + OH + M$	$1,41 \times 10^{-05}$
132	$C_2H_5OH + M \rightarrow C_2H_4 + H_2O + M$	$3,92 \times 10^{-03}$
133	$C_2H_5OH + M \rightarrow CH_3HCO + H_2 + M$	$9,14 \times 10^{-11}$
134	$C_2H_5OH + OH \rightarrow C_2H_4OH + H_2O$	$7,80 \times 10^{+11}$
135	$C_2H_5OH + OH \rightarrow CH_3CHOH + H_2O$	$1,29 \times 10^{+12}$
136	$C_2H_5OH + OH \rightarrow CH_3CH_2O + H_2O$	$2,30 \times 10^{+12}$
137	$C_2H_5OH + H \rightarrow C_2H_4OH + H_2$	$1,46 \times 10^{+11}$
138	$C_2H_5OH + H \rightarrow CH_3CHOH + H_2$	$3,96 \times 10^{+11}$
139	$C_2H_5OH + H \rightarrow CH_3CH_2O + H_2$	$1,45 \times 10^{+11}$
140	$C_2H_5OH + O \rightarrow C_2H_4OH + H_2O$	$4,63 \times 10^{+11}$
141	$C_2H_5OH + O \rightarrow CH_3CHOH + H_2O$	$1,97 \times 10^{+12}$
142	$C_2H_5OH + O \rightarrow CH_3CH_2O + H_2O$	$1,05 \times 10^{+12}$
143	$C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow C_2H_4OH + CH_4$	$2,45 \times 10^{+09}$
144	$C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow CH_3CHOH + CH_4$	$5,73 \times 10^{+09}$
145	$C_2H_5OH + CH_3 \rightarrow CH_3CH_2O + CH_4$	$1,35 \times 10^{+09}$
146	$C_2H_5OH + HO_2 \rightarrow C_2H_4OH + H_2O_2$	$6,09 \times 10^{+07}$
147	$C_2H_5OH + HO_2 \rightarrow CH_3CHOH + H_2O_2$	$6,72 \times 10^{+08}$
148	$C_2H_5OH + HO_2 \rightarrow CH_3CH_2O + H_2O_2$	$3,54 \times 10^{+06}$

A reação 131 tem velocidade específica baixa. Porém, o  $C_2H_5$  depois de reagir volta a formar  $C_2H_4$  e  $CH_3HCO$ , que é o produto da reação 133, considerada uma reação importante. O acetaldeído ( $CH_3HCO$ ) além de ser a decomposição direta do etanol, também é formado a partir do  $CH_3CHOH$  e do  $CH_3CH_2O$ . Segundo Li et al. [105], as reações unimoleculares são importantes na decomposição direta do etanol.

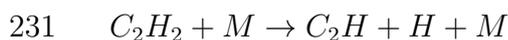
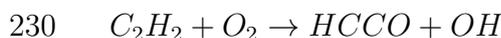
O inerte  $M$  que aparece nas reações é necessário para remover a energia de ligações químicas que é liberada durante a recombinação; este age como um catalisador [32].

Segundo Saxena e Williams [57], em chamas difusivas, aproximadamente 70% do etanol passa pelo caminho do etileno ( $C_2H_4$ ). Na decomposição do etileno apresentada na Tabela 3.2, considera-se a formação de acetileno ( $C_2H_2$ ), pela reação 208. A decomposição em  $C_2H_3$  não é considerada pois este é um composto que é produzido e consumido muito rápido tendo sua concentração baixa, e o mesmo acontece com o  $C_2H_4OH$ . O  $CH_2HCO$  não é considerado neste caminho; ele faz parte da oxidação do acetaldeído.

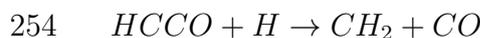
Tabela 3.2: *Etapas da decomposição do etileno.*

Número	Reação	$k_f$
199	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_4OH$	$2,04 \times 10^{+12}$
202	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	$6,91 \times 10^{+10}$
203	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	$7,22 \times 10^{+11}$
204	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$	$3,30 \times 10^{+12}$
205	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_2HCO + H$	$1,10 \times 10^{+12}$
206	$C_2H_4 + CH_3 \rightarrow C_2H_3 + CH_4$	$2,73 \times 10^{+09}$
207	$C_2H_4 + H + M \rightarrow C_2H_5 + M$	$8,52 \times 10^{+12}$
208	$C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_2 + H_2 + M$	$1,13 \times 10^{-07}$

Para o acetileno, considera-se as duas reações mais lentas, 230 e 231.

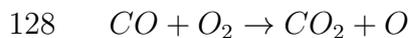


O acetileno é um dos caminhos de maior formação de  $CO$  indiretamente, através das reações 252 e 254.



O monóxido de carbono ( $CO$ ) é lentamente convertido em dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Na combustão de hidrocarbonetos,  $CO$  é oxidado quase que exclusivamente por  $OH$  para formar  $CO_2$ . Apesar do etanol ser um álcool, a mesma ideia da combustão dos hidrocarbonetos é mantida aqui. Dessa forma, resultam as seguintes reações para a

oxidação do  $CO$ :



O acetaldeído ( $CH_3HCO$ ) é uma das espécies intermediárias mais significativas para o mecanismo de oxidação do etanol sob várias circunstâncias, como pode ser confirmado nos trabalhos de Norton e Dryer [106], Schanzenbächer et al. [107] e Li et al. [105].

Na decomposição do acetaldeído, Tabela 3.3, considera-se a formação de metano ( $CH_4$ ) pela reação 172 e dois isômeros,  $CH_2HCO$  e  $CH_3CO$ , um pela reação 172 e outro pela 175.

Tabela 3.3: *Etapas da decomposição do acetaldeído.*

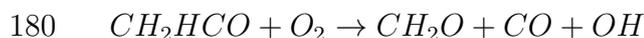
Número	Reação	$k_f$
164	$CH_3HCO + OH \rightarrow CH_3CO + H_2O$	$4,28 \times 10^{+11}$
165	$CH_3HCO + OH \rightarrow CH_2HCO + H_2O$	$1,34 \times 10^{+12}$
166	$CH_3HCO + OH \rightarrow CH_3 + HCOOH$	$1,99 \times 10^{+12}$
167	$CH_3HCO + O \rightarrow CH_3CO + OH$	$8,13 \times 10^{+11}$
168	$CH_3HCO + O \rightarrow CH_2HCO + OH$	$1,30 \times 10^{+12}$
169	$CH_3HCO + H \rightarrow CH_3CO + H_2$	$8,06 \times 10^{+11}$
170	$CH_3HCO + H \rightarrow CH_2HCO + H_2$	$1,39 \times 10^{+12}$
171	$CH_3HCO + CH_3 \rightarrow CH_3CO + CH_4$	$1,55 \times 10^{+10}$
172	$CH_3HCO + CH_3 \rightarrow CH_2HCO + CH_4$	$1,99 \times 10^{+09}$
173	$CH_3HCO + HO_2 \rightarrow CH_3CO + H_2O_2$	$2,89 \times 10^{+09}$
174	$CH_3HCO + HO_2 \rightarrow CH_2HCO + H_2O_2$	$8,41 \times 10^{+08}$
175	$CH_3HCO + O_2 \rightarrow CH_3CO + HO_2$	$5,19 \times 10^{+03}$

O acetaldeído desempenha um papel importante na formação do radical  $CH_3$ , sendo este obtido indiretamente pelas reações



Pela observação de Saxena e Williams [57], que em suas pesquisas com chamas de etanol consideram o formaldeído ( $CH_2O$ ) uma espécie intermediária importante, na

decomposição de  $CH_2HCO$ , usam-se as reações 180 e 185 por possuírem velocidades específicas baixas.

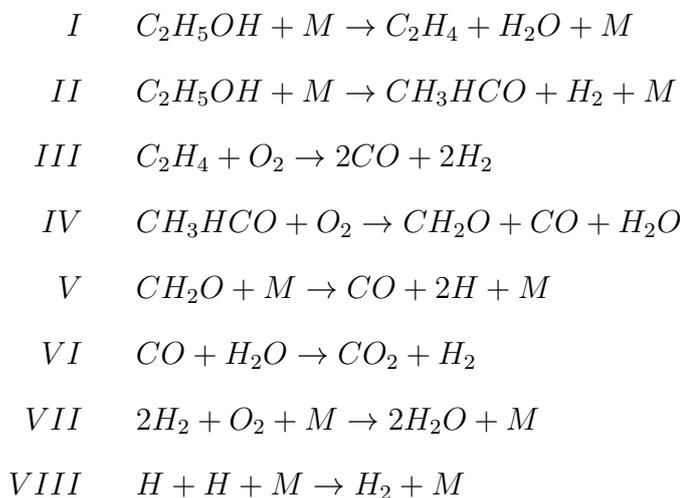


Na Tabela 3.4 estão citadas todas as reações consideradas significativas para a oxidação do etanol. Nessa tabela, além das reações comentadas anteriormente, estão algumas reações necessários para o fechamento da cadeia, sendo estas reações de propagação e quebra de cadeia já conhecidas na literatura [108, 32].

Tabela 3.4: Reações da cadeia principal de oxidação do etanol

Número	Reação	A	$\beta$	E
1	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$2,14 \times 10^{+08}$	1,52	3449
11	$H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$1,00 \times 10^{+18}$	-1	0
24	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$4,19 \times 10^{+06}$	2	2547
29	$CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	$8,00 \times 10^{+13}$	0	0
88	$CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3 + H$	$7,00 \times 10^{+13}$	0	0
109	$CH_2O + M \rightarrow HCO + H + M$	$3,31 \times 10^{+16}$	0	81000
114	$HCO + H \rightarrow CO + H_2$	$1,19 \times 10^{+13}$	0,25	0
126	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$9,42 \times 10^{+03}$	2,25	-2351
128	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$	$2,53 \times 10^{+12}$	0	47688
132	$C_2H_5OH + M \rightarrow C_2H_4 + H_2O + M$	$2,79 \times 10^{+13}$	0,09	66136
133	$C_2H_5OH + M \rightarrow CH_3HCO + H_2 + M$	$7,24 \times 10^{+11}$	0,095	91007
172	$CH_3HCO + CH_3 \rightarrow CH_2HCO + CH_4$	$2,45 \times 10^{+01}$	3,15	5727
175	$CH_3HCO + O_2 \rightarrow CH_3CO + HO_2$	$1,00 \times 10^{+14}$	0	42200
180	$CH_2HCO + O_2 \rightarrow CH_2O + CO + OH$	$3,00 \times 10^{+10}$	0	0
185	$CH_2HCO + M \rightarrow CH_2CO + H + M$	$1,81 \times 10^{+43}$	-9,61	45868
208	$C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_2 + H_2 + M$	$1,80 \times 10^{+14}$	0	87000
230	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow HCCO + OH$	$4,00 \times 10^{+07}$	1,5	30100
231	$C_2H_2 + M \rightarrow C_2H + H + M$	$4,20 \times 10^{+16}$	0	107000
241	$CH_3CO + M \rightarrow CH_3 + CO + M$	$3,00 \times 10^{+12}$	0	16722
248	$CH_2CO + M \rightarrow CH_2 + CO + M$	$3,00 \times 10^{+14}$	0	70980
252	$C_2H + O_2 \rightarrow CO + CO + H$	$9,04 \times 10^{+12}$	0	-457
254	$HCCO + H \rightarrow CH_2 + CO$	$1,00 \times 10^{+14}$	0	0

Após aplicar a hipótese de regime permanente para algumas espécies, obtém-se um mecanismo de 8 etapas envolvendo 10 espécies para a chama de etanol.



Esse mecanismo é justificado por uma análise assintótica, método utilizado para descrever comportamentos limitantes.

### 3.2.4 Análise assintótica

A análise assintótica emprega o conceito de limite para identificar reações, condições críticas ou outros parâmetros importantes em fenômenos naturais. Aqui, ela consiste em assumir a hipótese de regime permanente para algumas espécies e assim obter equações algébricas entre as taxas de reação [109]. Para o conjunto de reações elementares mostradas na Tabela 3.4, as equações do balanço são

$$L[X_{CH_2}] = -w_{88} + w_{248} + w_{254} \quad (3.10)$$

$$L[X_{CH_3}] = +w_{24} - w_{29} + w_{88} - w_{172} + w_{241} \quad (3.11)$$

$$L[X_{CH_4}] = -w_{24} + w_{172} \quad (3.12)$$

$$L[X_{CH_2CO}] = +w_{185} - w_{248} \quad (3.13)$$

$$L[X_{CH_2HCO}] = +w_{172} - w_{180} - w_{185} \quad (3.14)$$

$$L[X_{CH_2O}] = +w_{29} - w_{109} + w_{180} \quad (3.15)$$

$$L[X_{CH_3CO}] = +w_{175} - w_{241} \quad (3.16)$$

$$L[X_{CH_3HCO}] = +w_{133} - w_{172} - w_{175} \quad (3.17)$$

$$L[X_{C_2H}] = +w_{231} - w_{252} \quad (3.18)$$

$$L[X_{C_2H_2}] = +w_{208} - w_{230} - w_{231} \quad (3.19)$$

$$L[X_{C_2H_4}] = +w_{132} - w_{208} \quad (3.20)$$

$$L[X_{C_2H_5OH}] = -w_{132} - w_{133} \quad (3.21)$$

$$L[X_{CO}] = +w_{114} - w_{126} - w_{128} + w_{180} + w_{241} + w_{248} + 2w_{252} + w_{254} \quad (3.22)$$

$$L[X_{CO_2}] = +w_{126} + w_{128} \quad (3.23)$$

$$L[X_H] = +w_1 - 2w_{11} + w_{29} + w_{88} + w_{109} - w_{114} + w_{126} + w_{185} \\ + w_{231} + w_{252} - w_{254} \quad (3.24)$$

$$L[X_{H_2}] = -w_1 - w_{88} + w_{114} + w_{133} + w_{208} + w_{11} \quad (3.25)$$

$$L[X_{H_2O}] = +w_1 + w_{24} + w_{132} \quad (3.26)$$

$$L[X_{HCO}] = +w_{109} - w_{114} \quad (3.27)$$

$$L[X_{HCCO}] = +w_{230} - w_{254} \quad (3.28)$$

$$L[X_{HO_2}] = +w_{175} \quad (3.29)$$

$$L[X_O] = +w_{128} - w_{29} \quad (3.30)$$

$$L[X_{O_2}] = -w_{128} - w_{175} - w_{180} - w_{230} - w_{252} \quad (3.31)$$

$$L[X_{OH}] = -w_1 - w_{24} - w_{126} + w_{180} + w_{230} \quad (3.32)$$

onde  $L$  denota um operador diferencial linear e  $w_r$  a taxa da reação  $r$ . O sinal de mais (+) refere-se às espécies que aparecem no lado direito da reação elementar, enquanto o sinal de menos (−) refere-se às espécies que aparecem no lado esquerdo. Por exemplo, na reação 1.  $OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$ ,  $L[X_{OH}] = -w_1$ , mas  $L[X_H] = +w_1$ .

Quando se assume que as espécies  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CH_2CO$ ,  $CH_2HCO$ ,  $CH_3CO$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $HCO$ ,  $HCCO$ ,  $HO_2$ ,  $O$  e  $OH$  estão em regime permanente, o operador  $L$  será igual a zero para essas espécies, resultando em treze equações algébricas que relacionam

as taxas de reação  $w_r$  como segue

$$w_1 = -w_{126} + w_{128} - 2w_{248} \quad (3.33)$$

$$w_{24} = w_{180} + w_{248} \quad (3.34)$$

$$w_{29} = w_{128} \quad (3.35)$$

$$w_{88} = w_{128} \quad (3.36)$$

$$w_{114} = w_{109} \quad (3.37)$$

$$w_{172} = w_{180} + w_{248} \quad (3.38)$$

$$w_{175} = 0 \quad (3.39)$$

$$w_{185} = w_{248} \quad (3.40)$$

$$w_{208} = w_{128} - w_{248} + w_{231} \quad (3.41)$$

$$w_{230} = w_{128} - w_{248} \quad (3.42)$$

$$w_{241} = 0 \quad (3.43)$$

$$w_{252} = w_{231} \quad (3.44)$$

$$w_{254} = w_{128} - w_{248} \quad (3.45)$$

Ao escrever as taxas  $w_I, w_{II}, w_{III}, w_{IV}, w_V, w_{VI}, w_{VII}$  e  $w_{VIII}$  iguais a

$$w_I = w_{109} - 2w_{128} + w_{132} - w_{231} + w_{248} \quad (3.46)$$

$$w_{II} = -w_{109} + 2w_{128} + w_{133} + w_{231} - w_{248} \quad (3.47)$$

$$w_{III} = w_{109} - w_{128} \quad (3.48)$$

$$w_{IV} = -w_{109} + 2w_{128} + w_{180} + w_{231} \quad (3.49)$$

$$w_V = w_{128} + w_{231} \quad (3.50)$$

$$w_{VI} = w_{126} + w_{128} \quad (3.51)$$

$$w_{VII} = w_{128} - w_{248} \quad (3.52)$$

$$w_{VIII} = w_{11} \quad (3.53)$$

obtem-se as seguintes combinações lineares

$$L[X_{C_2H_5OH}] = -w_I - w_{II} \quad (3.54)$$

$$L[X_{C_2H_4}] = +w_I - w_{III} \quad (3.55)$$

$$L[X_{CH_3HCO}] = +w_{II} - w_{IV} \quad (3.56)$$

$$L[X_{CH_2O}] = +w_{IV} - w_V \quad (3.57)$$

$$L[X_{CO_2}] = +w_{VI} \quad (3.58)$$

$$L[X_{CO}] = +2w_{III} + w_{IV} + w_V - w_{VI} \quad (3.59)$$

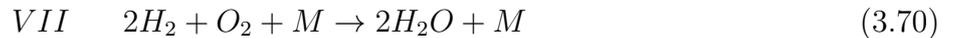
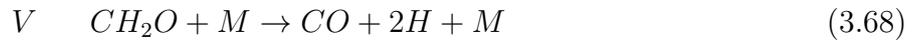
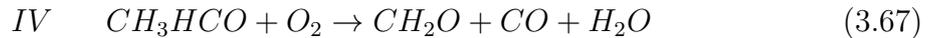
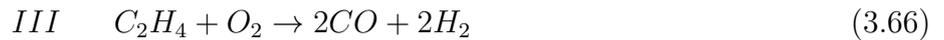
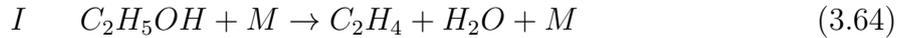
$$L[X_{O_2}] = -w_{III} - w_{IV} - w_{VII} \quad (3.60)$$

$$L[X_H] = +2w_V - 2w_{VIII} \quad (3.61)$$

$$L[X_{H_2}] = +w_{II} + 2w_{III} + w_{VI} - 2w_{VII} + w_{VIII} \quad (3.62)$$

$$L[X_{H_2O}] = +w_I + w_{IV} - w_{VI} + 2w_{VII} \quad (3.63)$$

O mecanismo global entre as espécies em regime transiente é definido pela estequiometria das equações do balanço. Assim, o mecanismo global é dado por

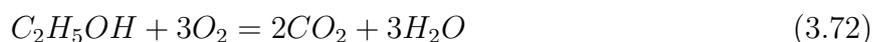


Usando as hipóteses de equilíbrio parcial e de regime permanente pode-se reduzir mecanismos cinéticos detalhados, de tal forma que o tempo necessário para obter soluções da parte química de chamas difusivas seja minimizado. Porém, essas hipóteses são válidas, geralmente, para altas temperaturas e tendem falhar em temperaturas mais baixas. Isso

justifica a escolha do mecanismo de oxidação dado por Marinov [4], que é para altas temperaturas do que, por exemplo, o mecanismo apresentado por Verma [110], válido para baixas temperaturas.

Através dessa metodologia também obteve-se outros mecanismos reduzidos, para o próprio etanol [111] e também para o metanol [109].

A reação global de uma única etapa para chamas de etanol é dada por



cuja taxa

$$w = A \exp(-E/RT) [X_{C_2H_5OH}]^m [X_{O_2}]^n,$$

tem como parâmetros  $A = 1,5 \times 10^{12}$ ,  $E/R = 15,098$ ,  $m = 0,15$  e  $n = 1,6$  obtidos experimentalmente [112].

### 3.3 Método REDIM

Normalmente, a atenção principal dos métodos de redução cinética é focada no mecanismo de reação química, ou seja, nos termos fonte do sistema de equações governantes, enquanto o transporte molecular não é levado em consideração. No entanto, os processos de combustão são regulados e controlados não só por processos termoquímicos, mas também pelo acoplamento dos processos termoquímico e convectivo/difusivo. Dessa forma, ambos os fenômenos deveriam ser incluídos na formulação do modelo de redução, principalmente para temperatura de queima relativamente baixa ou moderada. A fim de lidar com esse problema, surgiu o método denominado *Reaction Diffusion Manifolds* (REDIM), no qual as propriedades de transporte são representadas. O desenvolvimento dessa técnica surgiu com os pesquisadores Bykov e Maas [79].

### 3.3.1 Formulação matemática do método REDIM

Os cálculos apresentados aqui assumem existência, unicidade e soluções suaves como necessárias. As equações para a evolução do campo escalar de um fluxo reativo de forte acoplamento entre a química e o processo de transporte é dada pelo seguinte sistema de equações em notação vetorial [113, 65]

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{F}(\Psi) - \mathbf{v} \cdot (\nabla \Psi) - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla \Psi) \equiv \Phi(\Psi), \quad (3.73)$$

onde  $\Psi = (T, p, X_1, \dots, X_{n_{sp}})$  é um vetor  $n = 2 + n_{sp}$ -dimensional composto por escalares, sendo  $T$  a temperatura,  $p$  a pressão e  $X_k$  a fração molar da espécie  $k$  e  $\rho$  a massa específica.  $\mathbf{F}(\Psi)$  é o vetor  $n$ -dimensional relacionado com o termo fonte,  $\mathbf{v}$  é o vetor velocidade e  $\mathbf{D}$  é a matriz de difusão ( $n \times n$ ).

A dinâmica desse sistema de equações é governada por escalas de tempo que diferem entre si por altas ordens de magnitude. Muitas dessas escalas são tão rápidas que não se associam com as escalas de tempo do processo físico. Portanto, se essas escalas de tempo forem desassociadas, o sistema de equações (3.73) pode ser simplificado consideravelmente.

Vamos supor que existe uma decomposição do sistema dinâmico em  $m_s$  processos lentos, representando os autovalores de menor magnitude e  $m_f = n - m_s$  processos rápidos, representando os autovalores de maior magnitude. Além disso, vamos assumir que os  $m_f$  processos relaxam-se rapidamente.

É importante ter compreensão sobre o que as escalas de tempo representam. Em primeiro lugar, considere que em um dado momento cada concentração das espécies está mudando e a solução local descrevendo como as concentrações das espécies evoluem com o tempo tem vários termos. Uma escala de tempo 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. As concentrações de algumas espécies evoluem mais rapidamente do que outras por um certo período de tempo (inicial). A essência do comportamento dessas espécies é gover-

nada em termos das escalas de tempo rápidas para o período de tempo inicial. Quando passa tempo o suficiente, os termos das escalas de tempo mais lentos começam a afetar o comportamento do sistema. Como o passar do tempo, os termos de escala de tempo mais lento dominam a evolução da concentração de cada espécie.

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 as escalas de tempo lentas. Devido a isso, as variações de escalas de tempo rápidas podem ser assumidas estarem em estado estacionário sem perda significativa para a descrição cinética do sistema.

Especificamente, enquanto na parte a escala de tempo rápida muda a solução para condições iniciais diferentes, na parte da escala de tempo lenta, a trajetória da solução tende ao equilíbrio para todas as condições iniciais. Por isso, a parte da escala de tempo lenta é importante e exclusivamente define a cinética de um sistema. Observe que assumir constantes alguns termos da solução difere da técnica de regime permanente discutida na seção 3.2. Aqui não são feitas suposições sobre o comportamento da espécie. Em vez disso, as características da solução real para o sistema não modificado são utilizadas para aproximar a solução simplificada.

Assim, depois de um certo tempo, a dinâmica de (3.73) geometricamente possui movimentos somente nas  $m_s$  direções principais do espaço. Em outras palavras, depois de um certo tempo, o sistema de soluções pertence a um espaço  $m_s$ -dimensional. Em princípio, é preciso determinar a relação entre esses espaços, a fim de determinar a variedade reduzida de baixa dimensão. Nesse caso, aplica-se o conceito de variedades invariantes em que a variedade é definida por

$$M = \{\Psi : \Psi = \Psi(\theta), \Psi : \mathbb{R}^{m_s} \rightarrow \mathbb{R}^n\}, \quad (3.74)$$

onde  $\Psi(\theta)$  é uma função explícita e  $\theta$  é um vetor  $m_s$ -dimensional de coordenadas locais, que parametriza a variedade.

Pela hipótese que  $M$  é uma variedade invariante relacionada a  $\Phi(\cdot)$ , tem-se que para todo ponto  $\Psi \in M$ , o campo vetorial  $\Phi(\Psi) \in T_{\Psi}M$  (espaço tangente a  $M$ ), assim

$$(\Psi_{\theta}^{\perp}(\theta))^T \Phi(\Psi) \equiv 0 \quad (3.75)$$

para todo  $\theta$  que define  $M$ . Aqui,  $\Psi_{\theta}^{\perp}(\theta)$  denota o espaço normal à variedade, isto é  $(\Psi_{\theta}^{\perp})^T \Psi_{\theta} = 0$ .

Agora, a condição (3.75) implica que

$$P_{(TM)^{\perp}} \Phi(\Psi) = (I - \Psi_{\theta} \Psi_{\theta}^+) \Phi(\Psi) = 0, \quad (3.76)$$

onde  $P_{(TM)^{\perp}} = (I - \Psi_{\theta} \Psi_{\theta}^+)$  é uma aproximação do operador projeção no espaço normal a  $M$ .  $\Psi_{\theta}$  é o gradiente local de  $\Psi(\cdot)$ ,  $\Psi_{\theta} : \frac{\partial \Psi_i}{\partial \theta_k}$ ,  $i = 1, \dots, n$ ;  $k = 1, \dots, m_s$  e  $\Psi_{\theta}^+$  é a pseudo inversa que possui a seguinte propriedade  $\Psi_{\theta} \Psi_{\theta}^+ \Psi_{\theta} = \Psi_{\theta}$ . A equação (3.76) fornece uma aproximação da variedade procurada, isto é, todo  $\Psi(\theta) \in \mathbb{R}^n$  que satisfazer (3.76) está sobre a variedade reduzida do espaço.

Existem pelo menos duas dificuldades para resolver a equação (3.76). Primeiro, determinar explicitamente a dependência de  $\Psi \in M$  na coordenada local  $\theta$ . Segundo,  $\Phi(\Psi(\theta))$  depende de processos de transporte, isto é, depende do gradiente de  $\theta$ , que não é conhecido inicialmente.

Partindo da observação que para muitos fluxos reativos o termo fonte  $\mathbf{F}(\Psi)$  é dominante na maior parte do domínio de interesse no espaço estado, muitos procedimentos de redução negligenciam o termo de transporte em  $\Phi(\Psi)$ . Tais métodos podem apresentar bons resultados em algumas partes do domínio, mas pobres aproximações ou mesmo aproximações podem não existir fora deste. Isso dá-se ao fato que  $\mathbf{F}(\Psi)$  desaparece exponencialmente para baixas temperaturas.

A ideia básica do método REDIM é usar uma aproximação para o gradiente espacial de  $\theta$  permitindo que a equação (3.76) seja resolvida. A solução é uma estimativa da variedade procurada. Para explicar melhor como esta aproximação pode ser encontrada, vamos analisar cuidadosamente  $\Phi(\Psi)$ .

Assumindo que existe uma função explicita  $\Psi(\theta)$ , então  $\Phi(\Psi(\theta))$  pode ser reescrita como

$$\Phi(\Psi(\theta)) = \mathbf{F}(\Psi(\theta)) - \mathbf{v} \cdot \Psi_\theta \nabla(\theta) - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\mathbf{D}\Psi_\theta \nabla(\theta)). \quad (3.77)$$

Nessa equação aparece no termo fonte a convecção e a difusão. Agora expandindo o último termo da equação (3.77) como

$$\frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\mathbf{D}\Psi_\theta \nabla(\theta)) = \frac{1}{\rho} [(\mathbf{D}\Psi_\theta) \nabla \cdot \nabla(\theta) + (\mathbf{D}\Psi_\theta)_\theta \circ \nabla(\theta) \circ \nabla(\theta)] \quad (3.78)$$

e substituindo em (3.77), tem-se

$$\begin{aligned} \Phi(\Psi(\theta)) &= \mathbf{F}(\Psi(\theta)) - \mathbf{v} \cdot \Psi_\theta \nabla(\theta) - \frac{1}{\rho} [(\mathbf{D}\Psi_\theta) \nabla \cdot \nabla(\theta)] \\ &\quad - \frac{1}{\rho} [(\mathbf{D}\Psi_\theta)_\theta \circ \nabla(\theta) \circ \nabla(\theta)] \\ &=: A - B - C + D \end{aligned} \quad (3.79)$$

onde a  $i$ -ésima componente desses termos são dadas por

$$B_i = \sum_{l=1}^3 \sum_{k=1}^{m_s} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \theta_k} \frac{\partial \theta_k}{\partial x_l} v_{x_l}, \quad (3.80)$$

$$C_i = \frac{1}{\rho} \sum_{l=1}^3 \sum_{\sigma=1}^n \sum_{k=1}^{m_s} D_{i\sigma} \frac{\partial \Psi_\sigma}{\partial \theta_k} \frac{\partial}{\partial x_l} \frac{\partial \theta_k}{\partial x_l}, \quad (3.81)$$

$$D_i = \frac{1}{\rho} \sum_{l=1}^3 \sum_{k=1}^{m_s} \sum_{f=1}^{m_s} ((\mathbf{D}\Psi_\theta)_\theta)^i \frac{\partial \theta_f}{\partial x_l} \frac{\partial \theta_k}{\partial x_l}, \quad (3.82)$$

$$((\mathbf{D}\Psi_\theta)_\theta)^i = \sum_{\sigma,g=1}^n \sum_{f,k=1}^{m_s} \frac{\partial D_{i\sigma}}{\partial \Psi_g} \frac{\partial \Psi_g}{\partial \theta_k} \frac{\partial \Psi_\sigma}{\partial \theta_i} + D_{i\sigma} \frac{\partial^2 \Psi_\sigma}{\partial \theta_f \partial \theta_k}. \quad (3.83)$$

Assume-se igualdade de difusividades, isto é,  $\mathbf{D} = -\frac{\lambda}{c_p} \mathbf{I}$  onde  $\mathbf{I}$  denota a matriz identidade. Essa hipótese é utilizada em vários trabalhos de modo a simplificar o modelo matemático [114, 115].

Agora, aplica-se o operador projeção  $P_{(TM)^\perp} = (I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+)$  em  $\Phi(\Psi(\theta))$  termo à termo, e observa-se que

$$(I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+)(\mathbf{v} \cdot \Psi_\theta \nabla(\theta)) = \mathbf{v} \cdot \Psi_\theta \nabla(\theta) - \mathbf{v} \cdot (\Psi_\theta \Psi_\theta^+ \Psi_\theta) \nabla(\theta) = \mathbf{0} \quad (3.84)$$

$$(I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \left( \frac{1}{\rho} (\mathbf{D} \cdot \Psi_\theta) \nabla \cdot \nabla(\theta) \right) = -\frac{\lambda}{\rho c_p} (I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \Psi_\theta \nabla \cdot \nabla(\theta) = \mathbf{0} \quad (3.85)$$

uma vez que,  $\Psi_\theta \Psi_\theta^+ \Psi_\theta = \Psi_\theta$ .

Assim, a projeção sobre  $\Phi(\Psi(\theta))$  simplifica-se para

$$(I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \Phi(\Psi(\theta)) = (I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot \left( \mathbf{F}(\theta) + \frac{\lambda}{\rho c_p} \Psi_{\theta\theta} \circ \nabla(\theta) \circ \nabla(\theta) \right). \quad (3.86)$$

Portanto, por (3.76), as variedades reduzidas podem ser definidas para cada  $\Psi(\theta)$  que satisfaça

$$(I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot \left( \mathbf{F}(\theta) + \frac{\lambda}{\rho c_p} \Psi_{\theta\theta} \circ \nabla(\theta) \circ \nabla(\theta) \right) = 0 \quad (3.87)$$

ou segundo Bykov e Mass, obtendo a solução estacionária do problema

$$\begin{cases} \frac{\partial \Psi(\theta)}{\partial t} = (I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot \left( \mathbf{F}(\theta) + \frac{\lambda}{\rho c_p} \Psi_{\theta\theta} \circ \nabla(\theta) \circ \nabla(\theta) \right) \\ \Psi^0 = \Psi^{\text{ext}}(\theta) \end{cases} \quad (3.88)$$

onde  $\Psi^0$  é a condição inicial.

Esta é a teoria sobre REDIM que encontra-se em trabalhos na literatura [79, 113]; através dela analisou-se o mecanismo de oxidação do etanol [4].

### 3.3.2 REDIM 1D para o etanol

Nesta subsecção discute-se a construção da REDIM unidimensional. Com base no mecanismo de oxidação do etanol [4], cuja tabela está em anexo no apêndice, tem-se um total de 372 reações e 56 espécies. O processo termoquímico pode ser modelado pelas

seguintes equações

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\dot{w}_T}{\rho} - \mathbf{v} \cdot \nabla T + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \left( \frac{\lambda}{c_p} \nabla T \right), \quad (3.89)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = 0, \quad (3.90)$$

$$\frac{\partial X_k}{\partial t} = \frac{\dot{w}_k}{\rho} - \mathbf{v} \cdot \nabla X_k + \frac{1}{\rho} \nabla \cdot \left( \frac{\lambda}{c_p} \nabla X_k \right), \quad (3.91)$$

que formam um sistema  $n = 2 + n_{sp}$ -dimensional, onde  $n_{sp} = 56$  espécies. Esse sistema pode ser escrito na forma vetorial como

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathbf{F}(\Psi) - \mathbf{v} \cdot \nabla \Psi - \frac{1}{\rho} \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla \Psi) \quad (3.92)$$

sendo  $\Psi = (T, p, X_1, \dots, X_{n_{sp}})^T$  e  $\mathbf{F}(\Psi) = (\dot{w}_T/\rho, 0, \dot{w}_1/\rho, \dots, \dot{w}_{n_{sp}}/\rho)^T$ , onde  $\dot{w}_k$  é a taxa de reação da espécie  $k$  e  $\dot{w}_T$  a taxa devido à liberação de calor pela reação. Considere  $\nabla p = 0$  e a matriz de difusão  $n \times n$  dada por

$$\mathbf{D} = \begin{pmatrix} -\frac{\lambda}{c_p} & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\lambda}{c_p} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\frac{\lambda}{c_p} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{\lambda}{c_p} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & -\frac{\lambda}{c_p} \end{pmatrix} \quad (3.93)$$

A REDIM é definida como a solução estacionária do problema

$$\begin{cases} \frac{\partial \Psi(\theta)}{\partial t} = (I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) \cdot \left( \mathbf{F}(\theta) + \frac{\lambda}{\rho c_p} \Psi_{\theta\theta} \circ \nabla(\theta) \circ \nabla(\theta) \right) \\ \Psi^0 = \Psi^{\text{ext}}(\theta) \end{cases} \quad (3.94)$$

onde  $\theta$  denota a(s) coordenada(s) que parametriza(m) as variedades. Na REDIM 1D ( $m_s = 1$ ) assume-se que a parametrização é feita através de apenas uma variável, nesse caso, escolheu-se  $\theta = Z$ , conhecida como fração de mistura e assumindo a hipótese de química rápida.

A fração de mistura é um escalar conservativo pertencente ao intervalo  $[0,1]$  que relaciona o nível de mistura entre o oxidante e o combustível, a qual pode ser convenientemente definida por

$$Z = \frac{X_{N_2} - X_{N_2^{OX}}}{X_{N_2^F} - X_{N_2^{OX}}},$$

sendo  $X_{N_2^{OX}}$  e  $X_{N_2^F}$  a fração molar de nitrogênio no fluxo do oxidante e do combustível, respectivamente [80]. Assim, o vetor gradiente  $\Psi_\theta$  é escrito da forma

$$\Psi_\theta = \left( \frac{\partial T}{\partial Z}, \frac{\partial p}{\partial Z}, \frac{\partial X_1}{\partial Z}, \dots, \frac{\partial X_{n_{sp}}}{\partial Z} \right)^T. \quad (3.95)$$

Assumindo que  $\frac{\partial X_1}{\partial Z} = \frac{\partial X_{N_2}}{\partial Z}$ ,  $\Psi_\theta$  e  $\Psi_{\theta\theta}$  transformam-se em

$$\Psi_\theta = \left( \frac{\partial T}{\partial Z}, 0, (X_{N_2^F} - Y_{N_2^{OX}}), \frac{\partial X_2}{\partial Z}, \dots, \frac{\partial X_{n_{sp}}}{\partial Z} \right)^T \quad (3.96)$$

e

$$\Psi_{\theta\theta} = \left( \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2}, 0, 0, \frac{\partial^2 X_2}{\partial Z^2}, \dots, \frac{\partial^2 X_{n_{sp}}}{\partial Z^2} \right)^T. \quad (3.97)$$

Considere a matriz regular  $\Psi_\theta^T \cdot S \cdot \Psi_\theta$ , onde  $S$  é a matriz que define a ortogonalidade do espaço estado da equação (3.92), neste trabalho escrito como a matriz diagonal  $S = \text{diagonal}\{0, 0, 1, 0, \dots\}$ . A pseudo inversa  $\Psi_\theta^+ := (\Psi_\theta^T \cdot S \cdot \Psi_\theta)^{-1} \cdot \Psi_\theta^T \cdot S$ , é então dada por

$$\Psi_\theta^+ = \left( 0, 0, (X_{N_2^F} - X_{N_2^{OX}})^{-1}, 0, \dots, 0 \right). \quad (3.98)$$

Assim, o operador projeção  $(I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+)$  é a matriz  $(58 \times 58)$ -dimensional:

$$(I - \Psi_\theta \Psi_\theta^+) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -(X_{N_2^F} - X_{N_2^{OX}})^{-1} \frac{\partial T}{\partial Z} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -(X_{N_2^F} - X_{N_2^{OX}})^{-1} \frac{\partial X_2}{\partial Z} & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & -(X_{N_2^F} - X_{N_2^{OX}})^{-1} \frac{\partial X_3}{\partial Z} & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & -(X_{N_2^F} - X_{N_2^{OX}})^{-1} \frac{\partial X_{n_{sp}}}{\partial Z} & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (3.99)$$

Agora, o sistema REDIM é dado pela solução estacionária de

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} |\nabla Z|^2 \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + \frac{1}{\rho} \dot{w}_T, \quad (3.100)$$

$$\frac{\partial X_k}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} |\nabla Z|^2 \frac{\partial^2 X_k}{\partial Z^2} + \frac{1}{\rho} \dot{w}_k, \quad (3.101)$$

ou introduzindo a taxa de dissipação escalar [116] como

$$\chi = \frac{2\lambda}{\rho c_p} |\nabla Z|^2, \quad (3.102)$$

que transforma as equações (3.100) e (3.101) em

$$\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + \dot{w}_T, \quad (3.103)$$

$$\rho \frac{\partial X_k}{\partial t} = \rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 X_k}{\partial Z^2} + \dot{w}_k, \quad (3.104)$$

onde  $k = C_2H_5OH, O_2, H_2O, H_2, H, OH, O, HO_2, H_2O_2, CO, CO_2, CH, CH_2, CH_3, CH_4, CH_2O, CH_3O, CH_2OH, CH_3OH, HCO, HCOH, HCOOH, C_2H, C_2H_2, C_2H_3, C_2H_4, C_2H_5, C_2H_6, C_2O, CH_2HCO, CH_2CO, CH_3HCO, CH_3CO, HCCO, HCCOH, H_2CCCH, C_2H_4OH, CHOCHO, CH_3CHOH, CH_3CH_2O, HOC_2H_4O_2, C_3H_2, C_3H_5, C_3H_6, CH_3CHCH_3, CH_2CH_2CH_3, CH_2CHCH_2, HCCHCH_3, CH_2CCH_3, H_2CCCH_2, H_3CCCH, CH_3CHCO, CH_2CHCO, CH_2CHCHO, CH_2CHCH_2O$  (56 espécies).

Nesse caso, todos os processos termoquímicos variam dentro de uma variedade unidimensional, chamado de espaço da fração de mistura.

Uma vez calculadas as REDIMs, a ideia é construir uma tabela *lookup*, a qual contém todos os parâmetros necessários para os cálculos de uma chama difusiva turbulenta de etanol para cada ponto calculado da variável, ou seja, para cada valor de  $Z$  a sua corresponde  $T$  e  $X_k$ .

O processo de transporte não é negligenciado, pois na geração do espaço de fração de mistura, no escoamento, faz-se uso da equação

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -\mathbf{v} \cdot \nabla Z + \nabla \cdot \left( \frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla Z \right), \quad (3.105)$$

a qual é a equação da fração de mistura (2.19) na forma Euleriana.

Caso seja desejado calcular a REDIM 2D, uma boa parametrização pode ser alcançada através de  $Z$  e de alguma espécie com alta concentração, como  $N_2$ ,  $H_2O$  ou  $CO_2$ .

## 4 MODELAGEM COMPUTACIONAL

Atualmente, o estudo, a análise e a compreensão da fenomenologia da maior parte dos problemas em combustão são desenvolvidos através da modelagem computacional e por experimentos em laboratório. Através da simulação numérica pode-se criar modelos computacionais para situações em que é impossível ou muito caro testar ou medir as diversas soluções possíveis para um fenômeno a partir de modelos experimentais ou soluções analíticas [117]. Sabe-se que, em alguns casos, a solução numérica induz a observação de características do escoamento não antes percebidas nos experimentos como, por exemplo, no estudo da turbulência e da aerodinâmica.

A Dinâmica dos Fluidos Computacional (CFD) é a área do conhecimento que trata da solução de problemas de dinâmica dos fluidos através de métodos numéricos. Um método numérico em CFD tem como objetivo resolver as equações diferenciais substituindo os termos existentes nas equações por expressões algébricas envolvendo a variável primária e local [118]. Isto é feito de forma discreta, ou seja, em um número finito de pontos do domínio. Espera-se que, quanto maior o número de pontos do domínio escolhido para se conhecer o valor da variável numericamente, menor seja a diferença entre o valor exato e o numérico, isto é, menor resulte o erro numérico.

Neste trabalho utiliza-se o Método de Diferenças Finitas (MDF) [119]. A vantagem da utilização desse método consiste em tais esquemas serem comparativamente econômicos na montagem do sistema linear de equações algébricas resultantes, devido à simplicidade das operações envolvidas, motivo pelo qual tais esquemas são largamente utilizados.

A ideia geral no MDF é obter a solução aproximada de uma equação diferencial, em pontos discretos do domínio, mediante expansões em séries de Taylor [5]. A obtenção da solução numérica pelo MDF pode ser separada nas seguintes tarefas:

- formulação do problema;

- discretização geométrica com nós;
- discretização matemática; e
- obtenção da solução numérica.

A seguir são descritas as tarefas que compõe a solução numérica pelo MDF.

## 4.1 Formulação do Problema

Considere a simulação de uma chama difusiva turbulenta de  $C_2H_5OH/Ar$ , e que a combustão ocorra em um combustor retangular onde um jato de combustível é injetado a partir de uma de suas extremidades. A Figura 4.1 representa a geometria onde a chama está confinada, e a Figura 4.2 a base do combustor.

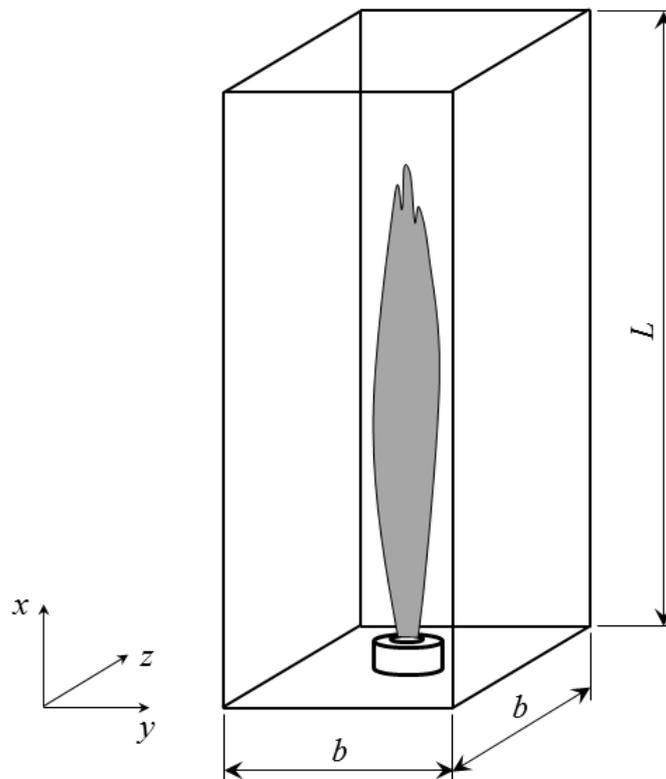


Figura 4.1: Representação do combustor utilizado na simulação.

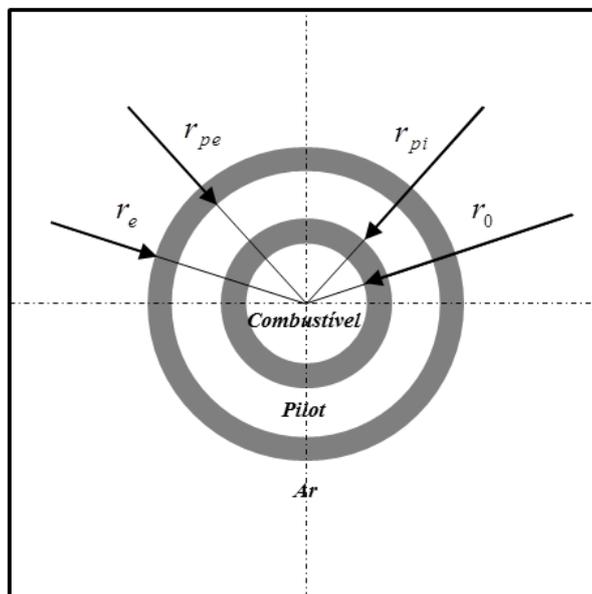


Figura 4.2: Base do queimador.

O combustor tem a relação de proporcionalidade  $L = 11b$ , onde  $b = 30 \text{ cm}$ . O escoamento de combustível misturado com nitrogênio (30% etanol + 70% nitrogênio) é injetado por um tubo de diâmetro  $d = 1,5 \text{ cm}$  e raio  $r_0$ . Em torno do jato encontra-se o *pilot* ( $r_{pi} < pilot < r_{pe}$ ), onde são posicionadas pequenas chamas que servem para estabilizar a chama principal. O *pilot* fornece a energia necessária à combustão da chama principal para ancorá-la próximo ao ponto de injeção do combustível. Para fins práticos, o tempo de contato entre a chama *pilot* e a mistura é irrelevante, pois é muito comum que o *pilot* seja mantido aceso continuamente, o que resulta em um tempo de contato infinito.

O escoamento de ar (21% oxigênio + 79% nitrogênio) é injetado por fora do *pilot* ( $ar > r_e$ ). A área destacada em cinza na Figura 4.2 representa as paredes dos tubos concêntricos que envolvem o jato de combustível e o *pilot*. A altura dessas paredes é de  $1,5 \text{ cm}$ . As relações entre os raios da Figura 4.2 são:

$$r_{pi} = 1,07r_0, \quad (4.1)$$

$$r_{pe} = 2,53r_0, \quad (4.2)$$

$$r_e = 2,64r_0. \quad (4.3)$$

O escoamento de combustível pelo injetor é considerado completamente desenvolvido com velocidade axial média de  $v_\infty = 29,8 \text{ cm/s}$  [57]. A temperatura de referência é  $T_\infty = 298 \text{ K}$ , e a temperatura adiabática da chama é  $T_{ad} = 2000 \text{ K}$ . As frações molares iniciais do combustível e do oxigênio são, respectivamente,  $X_{F,i} = 0,3$  e  $X_{O_2,i} = 0,21$ .

O acoplamento entre o escoamento e a química é realizado pela variável que parametriza as variedades, a fração de mistura. Os resultados dessa simulação são armazenados em um banco de dados, chamado de tabelas *lookup* (tabelas REDIM), contendo valores da fração molar de todas as espécies ( $n_{sp} = 56$ ) e da temperatura em função da fração de mistura. Dessa forma, pode-se resolver o escoamento com as características desejadas e obter resultados da cinética da reação em todo o domínio tridimensional do queimador.

#### 4.1.1 Condições iniciais e de contorno

Ao sistema de equações diferenciais parciais que representam o modelo físico, é preciso adicionar condições auxiliares de modo a caracterizar melhor a situação modelada. Essas condições são denominadas condições iniciais e de contorno, sua adequada implementação é fundamental para se obter uma solução numérica de boa qualidade. A condição inicial é dada em  $t = 0$  para todas as variáveis dependentes nos pontos espaciais. Para as condições de contorno deve-se ter alguma informação física, para todo tempo  $t$ , das variáveis dependentes no contorno da região limitando o escoamento.

Considere o domínio do combustor dado por  $\Omega = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3 : 0 \leq x \leq 330, -15 \leq y \leq 15, -15 \leq z \leq 15\}$  e  $r = \sqrt{y^2 + z^2}$ .

As condições iniciais para o escoamento são definidas como:

$$p_h(x, y, z, 0) = 0,01, \text{ em } \Omega \quad (4.4)$$

$$v_x(x, y, z, 0) = \begin{cases} v_\infty \left(1 - \frac{r}{r_0}\right), & \text{se } 0 \leq x \leq 15 \text{ e } r \leq r_0 \text{ (jato)} \\ 0,23v_\infty, & \text{se } 0 \leq x \leq 15, r_{pi} < r \leq r_{pe} \text{ (pilot)} \\ 0,1v_\infty, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (4.5)$$

$$v_y(x, y, z, 0) = 0, \text{ em } \Omega \quad (4.6)$$

$$v_z(x, y, z, 0) = 0, \text{ em } \Omega \quad (4.7)$$

$$Z(x, y, z, 0) = \begin{cases} 1, & \text{se } 0 \leq x \leq 15 \text{ e } r \leq r_0 \text{ (jato)} \\ 0,27, & \text{se } 0 \leq x \leq 15, \ r_{pi} < r \leq r_{pe} \text{ (pilot)} \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (4.8)$$

$$T(x, y, z, 0) = \begin{cases} 6,3T_\infty, & \text{se } 0 \leq x \leq 15, \ r_{pi} < r \leq r_{pe} \text{ (pilot)} \\ T_\infty, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (4.9)$$

$$X_F(x, y, z, 0) = \begin{cases} X_{F,i}, & \text{se } 0 \leq x \leq 15 \text{ e } r \leq r_0 \text{ (jato)} \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (4.10)$$

$$X_{O_2}(x, y, z, 0) = \begin{cases} 0, & \text{se } 0 \leq x \leq 15 \text{ e } r \leq r_{pe} \\ X_{O_2,i}, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (4.11)$$

$$X_P(x, y, z, 0) = 0, \text{ em } \Omega \quad (4.12)$$

onde o subscrito  $P$  representa os produtos da combustão.

O conjunto de equações é resolvido com condições de contorno do tipo Dirichlet, onde a variável é fornecida na fronteira, e de Neumann, onde o fluxo da variável é fornecido. Na sequência estas condições são apresentadas.

- Pressão,  $p_h$ :

$$p_h = 0,01, \text{ em } x = 15, \ 0 \leq r \leq r_0 \quad (4.13)$$

$$p_h = 0,01, \text{ em } x = 15, \ r_0 < r \leq r_{pi} \quad (4.14)$$

$$p_h = 0,01, \text{ em } x = 15, \ r_{pi} < r \leq r_{pe} \quad (4.15)$$

$$p_h = 0,01, \text{ em } x = 15, \ r_{pe} < r \leq r_e \quad (4.16)$$

$$p_h = 0,01, \text{ em } 0 \leq x < 15, \ r = r_e \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial p_h}{\partial x} = 0, \text{ em } x = 0, \ \forall y, z \in \Omega \quad (4.18)$$

$$p_h = 0,01, \text{ em } x = 330, \ \forall y, z \in \Omega \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial p_h}{\partial y} = 0, \text{ em } y = -15 \text{ e } y = 15, \ \forall x, z \in \Omega \quad (4.20)$$

$$\frac{\partial p_h}{\partial z} = 0, \text{ em } z = -15 \text{ e } z = 15, \ \forall x, y \in \Omega \quad (4.21)$$

- Velocidade na direção  $x$ ,  $v_x$ :

$$v_x = v_\infty \left(1 - \frac{r}{r_0}\right), \text{ em } x = 15, 0 \leq r \leq r_0 \quad (4.22)$$

$$v_x = 0, \text{ em } x = 15, r_0 < r \leq r_{pi} \quad (4.23)$$

$$v_x = 0, 23v_\infty, \text{ em } x = 15, r_{pi} < r \leq r_{pe} \quad (4.24)$$

$$v_x = 0, \text{ em } x = 15, r_{pe} < r \leq r_e \quad (4.25)$$

$$v_x = 0, \text{ em } 0 \leq x < 15, r = r_e \quad (4.26)$$

$$v_x = 0, 1v_\infty, \text{ em } x = 0, r > r_e \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = 0, \text{ em } x = 330, \forall y, z \in \Omega \quad (4.28)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = 0, \text{ em } y = -15 \text{ e } y = 15, \forall x, z \in \Omega \quad (4.29)$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial z} = 0, \text{ em } z = -15 \text{ e } z = 15, \forall x, y \in \Omega \quad (4.30)$$

- Velocidade na direção  $y$  e  $z$ ,  $v_i$ ,  $i = y, z$ :

$$v_i = 0, \text{ em } x = 15, 0 \leq r \leq r_0 \quad (4.31)$$

$$v_i = 0, \text{ em } x = 15, r_0 < r \leq r_{pi} \quad (4.32)$$

$$v_i = 0, \text{ em } x = 15, r_{pi} < r \leq r_{pe} \quad (4.33)$$

$$v_i = 0, \text{ em } x = 15, r_{pe} < r \leq r_e \quad (4.34)$$

$$v_i = 0, \text{ em } 0 \leq x < 15, r = r_e \quad (4.35)$$

$$v_i = 0, \text{ em } x = 0, r > r_e \quad (4.36)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial x} = 0, \text{ em } x = 330, \forall y, z \in \Omega \quad (4.37)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial y} = 0, \text{ em } y = -15 \text{ e } y = 15, \forall x, z \in \Omega \quad (4.38)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial z} = 0, \text{ em } z = -15 \text{ e } z = 15, \forall x, y \in \Omega \quad (4.39)$$

- Fração de mistura,  $Z$ :

$$Z = 1, \text{ em } x = 15, 0 \leq r \leq r_0 \quad (4.40)$$

$$Z = 0, \text{ em } x = 15, r_0 < r \leq r_{pi} \quad (4.41)$$

$$Z = 0,27, \text{ em } x = 15, r_{pi} < r \leq r_{pe} \quad (4.42)$$

$$Z = 0, \text{ em } x = 15, r_{pe} < r \leq r_e \quad (4.43)$$

$$Z = 0, \text{ em } 0 \leq x < 15, r = r_e \quad (4.44)$$

$$Z = 0, \text{ em } x = 0, r > r_e \quad (4.45)$$

$$Z = 0, \text{ em } x = 330, \forall y, z \in \Omega \quad (4.46)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial y} = 0, \text{ em } y = -15 \text{ e } y = 15, \forall x, z \in \Omega \quad (4.47)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial z} = 0, \text{ em } z = -15 \text{ e } z = 15, \forall x, y \in \Omega \quad (4.48)$$

- Temperatura,  $T$ :

$$T = T_\infty, \text{ em } x = 15, 0 \leq r \leq r_0 \quad (4.49)$$

$$T = 0, \text{ em } x = 15, r_0 < r \leq r_{pi} \quad (4.50)$$

$$T = 6,3T_\infty, \text{ em } x = 15, r_{pi} < r \leq r_{pe} \quad (4.51)$$

$$T = 0, \text{ em } x = 15, r_{pe} < r \leq r_e \quad (4.52)$$

$$T = 0, \text{ em } 0 \leq x < 15, r = r_e \quad (4.53)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \text{ em } x = 0, r > r_e \quad (4.54)$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, \text{ em } x = 330, \forall y, z \in \Omega \quad (4.55)$$

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0, \text{ em } y = -15 \text{ e } y = 15, \forall x, z \in \Omega \quad (4.56)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0, \text{ em } z = -15 \text{ e } z = 15, \forall x, y \in \Omega \quad (4.57)$$

- Fração molar da espécie  $k$ ,  $X_k$ :

$$X_F = X_{F,i}, \quad X_{O_2} = X_P = 0, \quad \text{em } x = 15, \quad 0 \leq r \leq r_0 \quad (4.58)$$

$$X_F = X_{O_2} = X_P = 0, \quad \text{em } x = 15, \quad r_0 < r \leq r_{pi} \quad (4.59)$$

$$X_F = X_{F,i}, \quad X_{O_2} = X_P = 0, \quad \text{em } x = 15, \quad r_{pi} < r \leq r_{pe} \quad (4.60)$$

$$X_F = X_{O_2} = X_P = 0, \quad \text{em } x = 15, \quad r_{pe} < r \leq r_e \quad (4.61)$$

$$X_F = X_{O_2} = X_P = 0, \quad \text{em } 0 \leq x < 15, \quad r = r_e \quad (4.62)$$

$$\frac{\partial X_F}{\partial x} = \frac{\partial X_{O_2}}{\partial x} = \frac{\partial X_P}{\partial x} = 0, \quad \text{em } x = 0, \quad r > r_e \quad (4.63)$$

$$\frac{\partial X_F}{\partial x} = \frac{\partial X_{O_2}}{\partial x} = \frac{\partial X_P}{\partial x} = 0, \quad \text{em } x = 330, \quad \forall y, z \in \Omega \quad (4.64)$$

$$\frac{\partial X_F}{\partial y} = \frac{\partial X_{O_2}}{\partial y} = \frac{\partial X_P}{\partial y} = 0, \quad \text{em } y = -15 \text{ e } y = 15, \quad \forall x, z \in \Omega \quad (4.65)$$

$$\frac{\partial X_F}{\partial z} = \frac{\partial X_{O_2}}{\partial z} = \frac{\partial X_P}{\partial z} = 0, \quad \text{em } z = -15 \text{ e } z = 15, \quad \forall x, y \in \Omega \quad (4.66)$$

A seguir, o tipo de malha computacional utilizada nesta simulação é descrita.

## 4.2 Discretização pelo Método de Diferenças Finitas

A discretização geométrica ou discretização do domínio de cálculo pelo MDF é realizada com a geração de uma malha sobre o domínio, que consiste em um conjunto ( $N$ ) de nós sobre os quais a solução numérica é obtida. Para se obter uma discretização com refino local pode-se usar malhas em progressão geométrica. Essa técnica permite gerar uma malha sobre o domínio, concentrando maior número de pontos em regiões específicas.

Neste trabalho, a discretização foi usada para gerar uma malha estruturada e não uniforme em progressão geométrica. Para geometrias regulares esse tipo de malha pode trazer benefícios, como ocupar menor espaço de memória computacional, pois, para definir a malha, é suficiente armazenar o número de elementos ( $N$ ) e o seu tamanho, que nesse caso, não será constante, pois a malha é não uniforme.

O refinamento local do domínio, em questão, se dá onde os gradientes das variáveis dependentes são elevados, sendo estes na saída do bocal e na linha central do combustor. A malha contém 149 nós na direção  $x$  e 51 nas direções  $y$  e  $z$ , formando um total de  $N = 387.549$  nós. Uma representação da secção longitudinal (2D) da malha é mostrada na Figura 4.3.

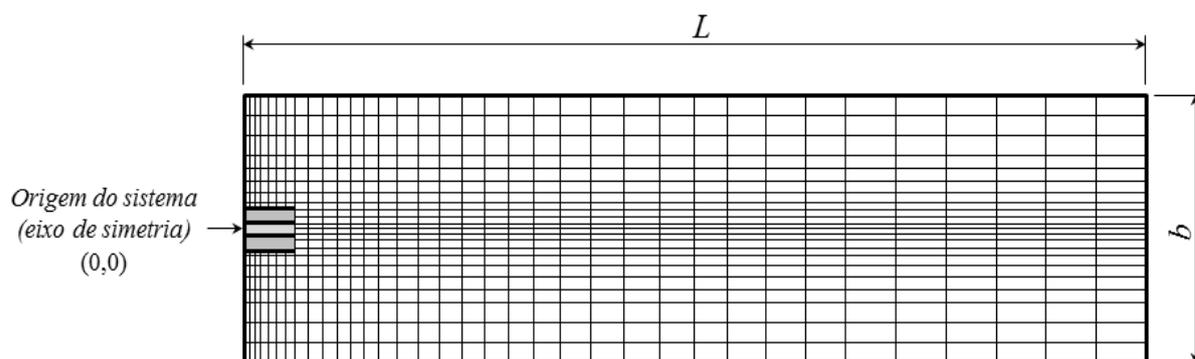


Figura 4.3: Representação de uma secção longitudinal (2D) da malha.

A discretização matemática é obtida com a aproximação numérica dos termos das equações do modelo matemático e suas condições de contorno e iniciais em cada nó da malha, formando o conjunto de equações discretizadas denominado sistema de equações algébricas.

Na etapa de discretização do modelo matemático, o MDF usa expressões algébricas obtidas da série de Taylor para aproximar cada termo da equação diferencial [120]. Os termos envolvendo derivada de primeira ou segunda ordens podem ser aproximados por diferentes aproximações numéricas extraídas da serie de Taylor. Essas alternativas de aproximação numérica são chamadas também de esquemas de interpolação numérica.

Para a discretização das equações governantes, descritas anteriormente, as derivadas temporais podem ser aproximadas para frente, da forma

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{f^{n+1} - f^n}{\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t). \quad (4.67)$$

Para as derivadas espaciais de primeira ordem, a discretização é dada por diferenças centrais,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{i,j,k} = \frac{f_{i+1,j,k} - f_{i-1,j,k}}{2\Delta x} + \mathcal{O}((\Delta x)^2), \quad (4.68)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{i,j,k} = \frac{f_{i,j+1,k} - f_{i,j-1,k}}{2\Delta y} + \mathcal{O}((\Delta y)^2), \quad (4.69)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{i,j,k} = \frac{f_{i,j,k+1} - f_{i,j,k-1}}{2\Delta z} + \mathcal{O}((\Delta z)^2). \quad (4.70)$$

Como a derivada de primeira ordem na direção  $x$  da fração de mistura apresenta grandes variações, utiliza-se um limitador de fluxo, pois os esquemas não dissipativos produzem soluções com excessivas oscilações. Os limitadores de fluxo entram em funcionamento apenas quando as descontinuidades estão presentes. Para eliminar tais oscilações espúrias, esquemas TVD são empregados [54]. A propriedade TVD garante que a variação total da solução de uma equação não cresça na direção progressiva do tempo.

Para o esquema TVD, considere as aproximações de primeira e segunda ordens, respectivamente, por diferenças finitas para a derivada  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{i,j,k}$

$$\delta f_{i,j,k}^l = \frac{f_{i,j,k} - f_{i-1,j,k}}{\Delta x} + \mathcal{O}(\Delta x), \quad (4.71)$$

$$\delta f_{i,j,k}^h = \frac{f_{i+1,j,k} - f_{i-1,j,k}}{2\Delta x} + \mathcal{O}((\Delta x)^2). \quad (4.72)$$

Assim, uma aproximação híbrida da derivada de primeira ordem em  $x$  torna-se

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{i,j,k} \cong \delta f_{i,j,k}^l - \Phi(r_i)(\delta f_{i,j,k}^l - \delta f_{i,j,k}^h), \quad (4.73)$$

onde  $\Phi(r_i)$  é denominado limitador de fluxo e dado por exemplo como

$$\Phi(r_i) = \frac{r_i + |r_i|}{1 + r_i}, \quad (4.74)$$

e  $r_i$  é representado por

$$r_i = \frac{f_{i,j,k} - f_{i-1,j,k}}{f_{i+1,j,k} - f_{i,j,k}}. \quad (4.75)$$

Os termos de caráter difusivo têm sua discretização dada por diferenças centrais conforme:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{i,j,k} = \frac{f_{i+1,j,k} - 2f_{i,j,k} + f_{i-1,j,k}}{(\Delta x)^2} + \mathcal{O}((\Delta x)^2), \quad (4.76)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{i,j,k} = \frac{f_{i,j+1,k} - 2f_{i,j,k} + f_{i,j-1,k}}{(\Delta y)^2} + \mathcal{O}((\Delta y)^2), \quad (4.77)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_{i,j,k} = \frac{f_{i,j,k+1} - 2f_{i,j,k} + f_{i,j,k-1}}{(\Delta z)^2} + \mathcal{O}((\Delta z)^2). \quad (4.78)$$

Pelo fato da diferença de uma célula para outra ser pequena, menor que 5%, em todas as aproximações considerou-se:

$$\Delta x = \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2}, \quad \Delta y = \frac{y_{j+1} - y_{j-1}}{2} \quad \text{e} \quad \Delta z = \frac{z_{k+1} - z_{k-1}}{2}.$$

Nas equações discretizadas com o MDF empregou-se o método iterativo de Gauss-Seidel para obter a solução ao longo do tempo.

### 4.3 Método iterativo

Para a obtenção da solução numérica, deve-se resolver direta ou iterativamente o sistema de equações algébricas originado na discretização do modelo matemático [121, 122].

O conjunto de EDP's discretizadas é escrito na forma do sistema

$$Au = b. \quad (4.79)$$

Assume-se que a matriz  $A$  pode ser decomposta da forma

$$A = L + D + R, \quad (4.80)$$

onde  $L$  é uma matriz triangular inferior formada pela parte inferior da matriz  $A$ ,  $D$  é uma matriz formada pela diagonal de  $A$  e  $R$  é uma matriz triangular superior formada pela parte superior da matriz  $A$ . Supondo  $\det(D) \neq 0$ , pode-se transformar o sistema original em

$$u = D^{-1}b - D^{-1}Lu - D^{-1}Ru. \quad (4.81)$$

No método de Gauss-Seidel, o vetor  $u^{n+1}$  é calculado conforme

$$u^{n+1} = D^{-1}b - D^{-1}Lu^{n+1} - D^{-1}Ru^n. \quad (4.82)$$

Quando  $u^{n+1}$  é calculado, usam-se os valores já conhecidos nesse passo (iteração). Gauss-Seidel é um método semi-implícito relativamente simples. Entretanto, esse é um método iterativo, e devemos resolver essa equação como uma iteração de ponto fixo até obter a convergência. Tal ocorrerá se a matriz  $A$  for diagonal dominante, i.e.,

$$|a_{ii}| > \sum_{j=1, j \neq i}^n |a_{ij}|. \quad (4.83)$$

Uma maneira de melhorar a rapidez da convergência do procedimento iterativo é usar o método SOR/SUR, onde aplica-se uma correção para os valores calculados em cada passo conforme

$$u^{n+1} = u^n + a(u^{n+1} - u^n). \quad (4.84)$$

Para um processo de sobre-relaxação usa-se  $1 < a < 2$ , acelerando a convergência de problemas parabólicos e hiperbólicos. No caso de problemas elípticos e oscilatórios o processo de sub-relaxação é dado para  $0 < a < 1$  [123].

Outra opção é o método de Runge-Kutta, caracterizado pelo pequeno número de operações necessárias [124]. Nesse método os coeficientes podem ser selecionados de forma

a obter soluções de alta precisão temporal, otimizando as características de amortecimento do erro da solução. Com a finalidade de estender a região de estabilidade são utilizados mais de dois estágios nos métodos de Runge-Kutta. O seguinte esquema simplificado vem sendo utilizado para resolver  $\frac{\partial \vec{W}}{\partial t} = \vec{R}$  e tem a forma

$$\vec{W}_{i,j,k}^0 = \vec{W}_{i,j,k}^n \quad (4.85)$$

$$\vec{W}_{i,j,k}^r = \vec{W}_{i,j,k}^0 - \alpha_r \Delta t \vec{R}_{i,j,k}^{r-1} \quad (4.86)$$

$$\vec{W}_{i,j,k}^{n+1} = \vec{W}_{i,j,k}^5 \quad (4.87)$$

onde  $\vec{W} = \{\tilde{\rho}v_i, \tilde{\rho}\tilde{X}_k, \tilde{\rho}\tilde{h}, \dots\}^T$ ,  $r = 1, 2, 3, 4, 5$  é o número de estágios e  $\alpha_r$  os coeficientes destes estágios. Um esquema eficiente contendo 5 estágios (de segunda ou de terceira ordem para escoamentos compressíveis) é dado pelos seguintes coeficientes

- segunda ordem:  $\alpha_1 \sim 1/4$ ,  $\alpha_2 \sim 1/6$ ,  $\alpha_3 \sim 3/8$ ,  $\alpha_4 \sim 2/2$  e  $\alpha_5 \sim 1$ ;
- terceira ordem:  $\alpha_1 = 0,1067$ ,  $\alpha_2 = 0,1979$ ,  $\alpha_3 = 0,3232$ ,  $\alpha_4 = 0,5201$  e  $\alpha_5 = 1$ .

Para baixo número de Mach a condição de *Courant Friedrich-Lewy* (CFL) é adotada [123], resultando em

$$\Delta t_{i,j,k} = CFL \frac{V_{i,j,k}}{(\lambda_i + \lambda_j + \lambda_k)} \quad (4.88)$$

sendo  $\lambda$  os autovalores da matriz Jacobiana do fluxo em cada direção coordenada e  $V_{i,j,k}$  o volume da célula. Adicionalmente, o método de Runge-Kutta simplificado admite fácil vetorização e paralelização do código computacional.

As simulações numéricas foram implementadas em linguagem FORTRAN90, utilizando-se os computadores do Laboratório Integrado de Computação Científica - LICC PPGMAP/UFRGS. As propriedades químicas são calculadas usando a sub-rotina DASSL (*Differential/Algebraic System Solver*) [125]. DASSL é usada para resolver sistemas implícitos de equações diferenciais/algébricas [126]. A Figura 4.4 representa o fluxograma que descreve a sequência de operações lógicas do algoritmo.

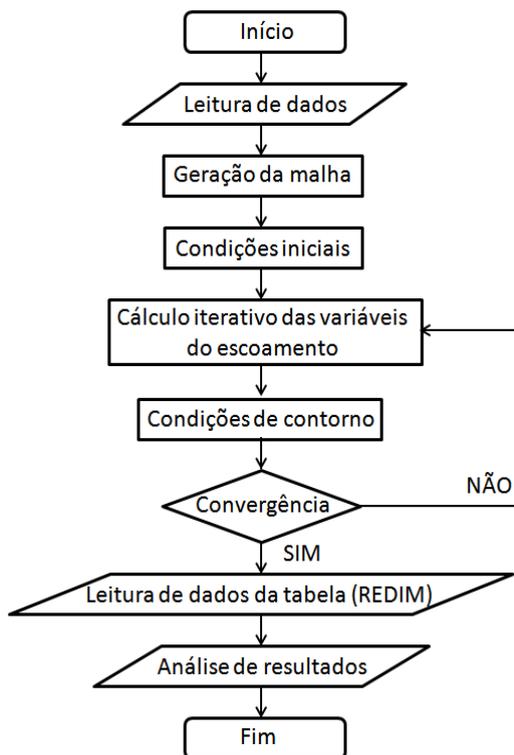


Figura 4.4: Fluxograma do código computacional desenvolvido.

No próximo capítulo, os resultados obtidos pela modelagem descrita anteriormente são apresentados, de forma a analisar o comportamento de uma chama de etanol em um queimador.

## 5 RESULTADOS NUMÉRICOS

Neste capítulo, os resultados numéricos são discutidos com o intuito de fornecer uma análise da modelagem de uma chama difusiva turbulenta de etanol em um queimador. A química reduzida é obtida automaticamente pelo método REDIM 1D. A definição do problema, sua geometria e malha computacional foram apresentadas no Capítulo 4. Com o objetivo de validar a metodologia, o código computacional desenvolvido foi inicialmente utilizado para analisar chamas de metano e metanol.

### 5.1 Validação da Metodologia

A estratégia numérica da solução foi, primeiramente, montar a tabela REDIM (*lookup*) contendo a temperatura e as frações mássicas ou molares das espécies no espaço da fração de mistura para a chama escolhida. Resolvendo o escoamento essas variáveis são obtidas automaticamente. As chamas na forma de jato são normalmente requeridas para simular chamas difusivas, pois são representantes da classe das chamas não pré-misturadas.

Na simulação de uma chama difusiva turbulenta de metano/ar a comparação foi realizada com dados experimentais divulgados pela *Sandia National Laboratories*. A chama usada para a avaliação dos resultados computacionais, Chama Sandia D, foi proposta e documentada pelo *International Workshop on Measurement and Computation of Turbulent Nonpremixed Flames* [2]. A chama é do tipo difusiva turbulenta e tem as seguintes características: pelo bocal de 7,2 mm de diâmetro é fornecida uma mistura de metano e ar na proporção volumétrica de 25% metano e 75% ar; concêntrico ao bocal do combustível, com diâmetro  $D = 18,2\text{ mm}$ , são posicionadas chamas-piloto para estabilizar a chama principal.

Entre as chamas com pilot, a chama D é uma das preferidas para fazer a comparação experimental, pois possui alto número de Reynolds (22400), o que assegura o regime turbulento da chama.

Em geral, o comprimento da chama é apresentado na forma adimensionalizada (usualmente em relação ao diâmetro do queimador) uma vez que isso facilita não só a comparação de resultados entre vários autores, como também o estabelecimento de correlações para essas grandezas. Dessa forma, as distâncias foram normalizadas pelo diâmetro de saída do jato de combustível  $d$ .

Para chamas de estequiometria pobre, um mecanismo de 25 reações elementares foi identificado como uma representação suficientemente boa da cinética elementar [100]; ele é descrito no trabalho de Peters [32] e contém apenas hidrocarbonetos da cadeia  $C_1$ . Através desse mecanismo obteve-se os resultados numéricos apresentados na Figura 5.1 e 5.2. Na Figura 5.1 são comparados os resultados numéricos (indicado por num) e experimentais (exp) para as frações mássicas do  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  e  $H_2$  no espaço da fração de mistura e na Figura 5.2 ao longo da linha central do queimador. Essas espécies são os produtos mais significantes na combustão do metano/ar. As condições iniciais utilizadas foram  $Y_{CH_4,i} = 0,16$  e  $Y_{O_2,i} = 0,23$ . Como o metano é um combustível gasoso, na simulação não foi implementada a formulação para as gotas. Na Figura 5.1 os extremos onde  $Z = 0$  e  $Z = 1$  as frações mássicas dos produtos é nula, pois nesses pontos tem-se combustível puro ( $Z = 1$ ) ou oxigênio puro ( $Z = 0$ ). As frações mássicas crescem ao longo do espaço da fração de mistura até atingirem seu valor máximo, onde se encontra a mistura estequiométrica, ou seja, condições ideais de queima, nessa chama  $Z_{st} \sim 0,4$ .

Na Figura 5.2 percebe-se que na linha central as frações mássicas alcançam seu valor máximo no ponto onde vale aproximadamente 60 vezes o diâmetro do duto onde é injetado o combustível. Os resultados numéricos estão em razoável concordância com os dados experimentais, pela barra de erros observa-se que a maioria dos resultados numéricos se encontra dentro do parâmetro, as diferenças podem ser inerentes do processo de simplificação necessário para deixar o problema mais acessível.

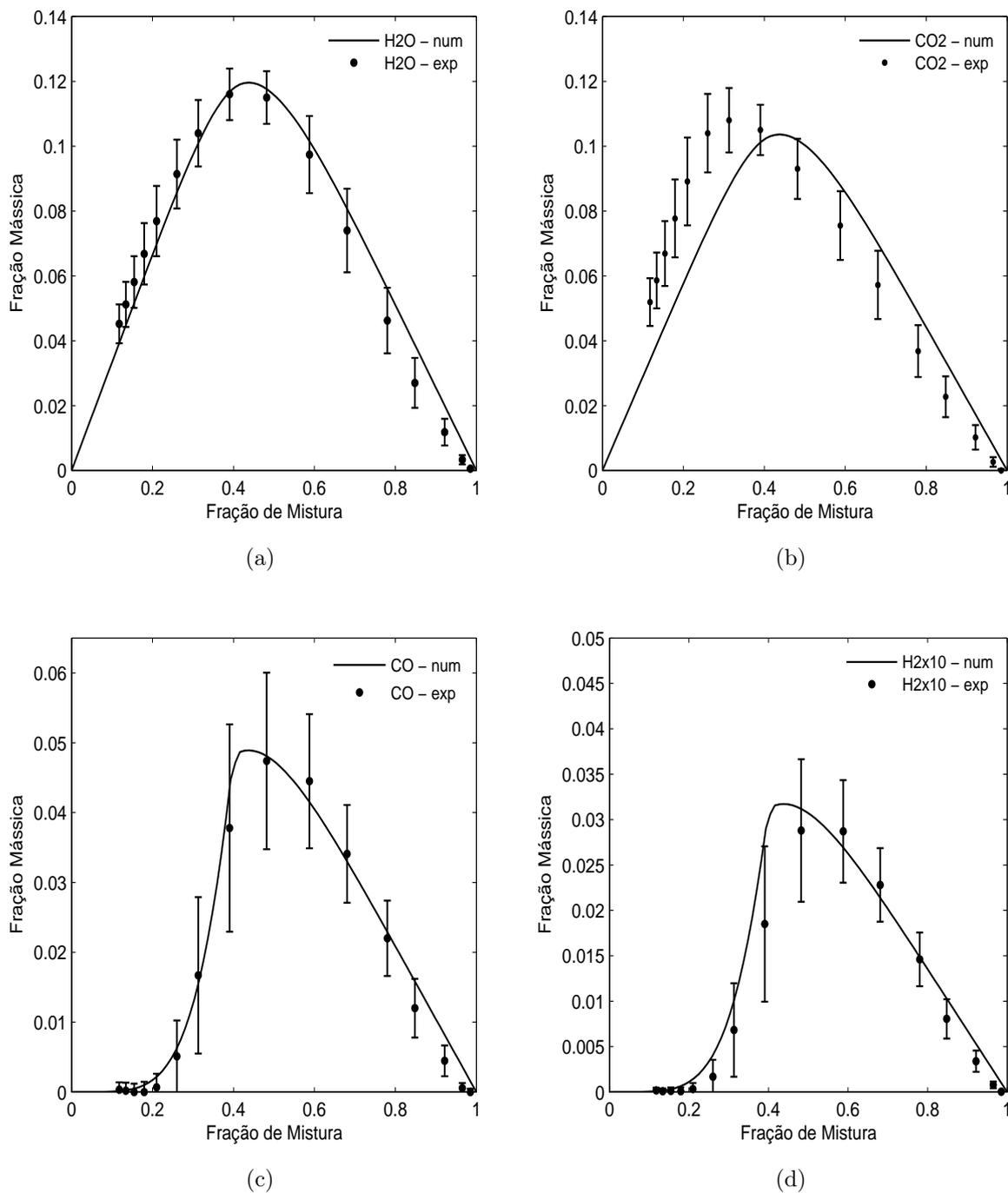


Figura 5.1: Comparação dos resultados numéricos e experimentais [2] da fração mássica do (a)  $H_2O$ , (b)  $CO_2$ , (c)  $CO$  e (d)  $H_2$  no espaço da fração de mistura para uma chama de metano/ar.

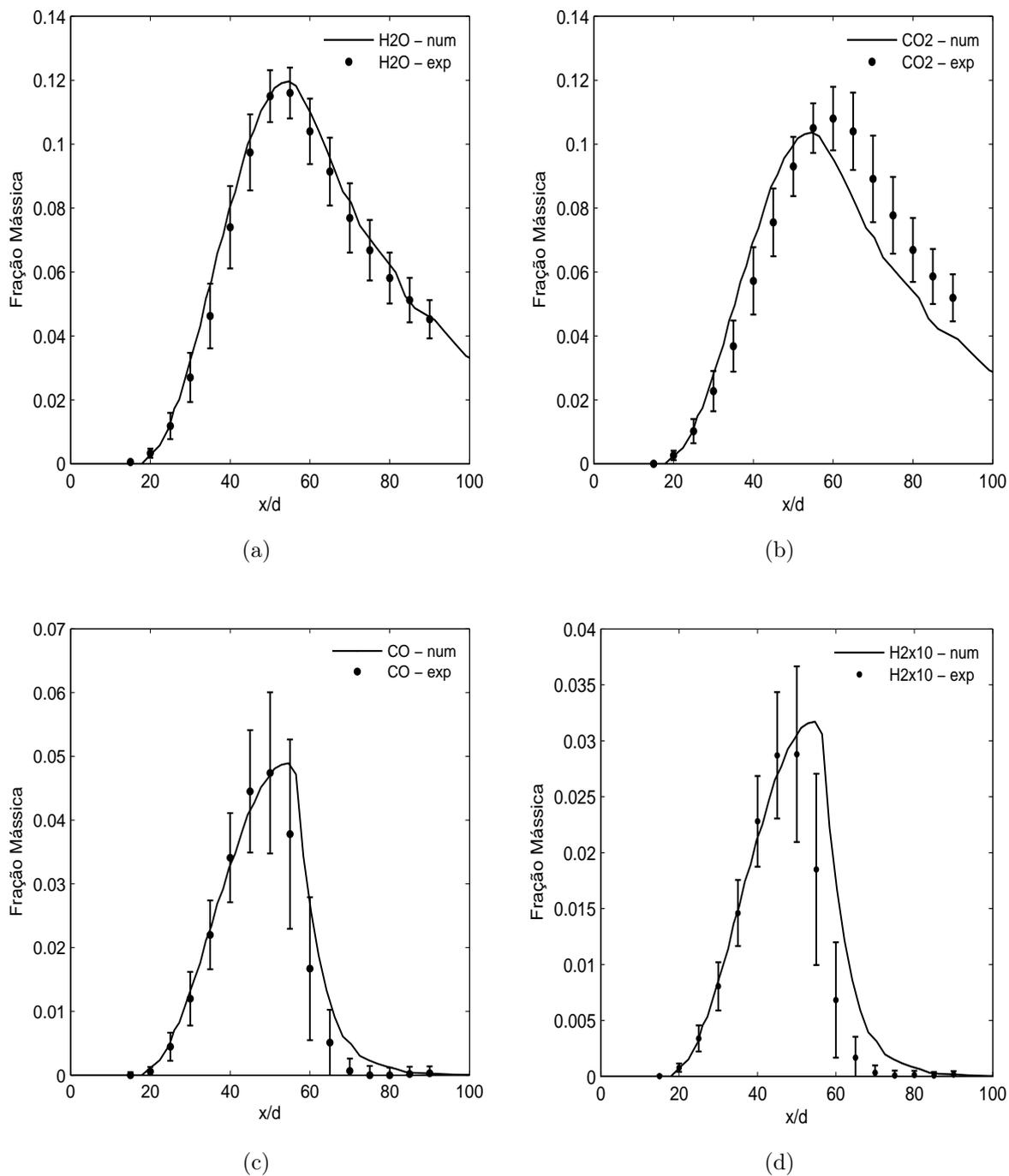


Figura 5.2: Comparação dos resultados numéricos e experimentais [2] da fração mássica do (a)  $H_2O$ , (b)  $CO_2$ , (c)  $CO$  e (d)  $H_2$  ao longo da linha central do queimador para uma chama de metano/ar.

Após a obtenção dos resultados para chamas difusivas turbulentas de metano/ar, o código computacional foi adequado para simular uma chama de metanol/ar. O mecanismo constituído das primeiras 129 reações da Tabela A.1 forma um mecanismo detalhado para o metanol e este foi utilizado para encontrar as frações mássicas das espécies em função da fração de mistura, formando a tabela REDIM 1D. Para comparar os resultados tomou-se dados de referência do trabalho de Müller et. al [3] que desenvolveu mecanismos reduzidos para o metanol com 5 e 4 reações. Os resultados da simulação em comparação com os dados de referência estão na Figura 5.3, onde são apresentados os perfis das frações mássicas do  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  e  $H_2$  no espaço da fração de mistura. Neste caso as condições iniciais são dadas por  $Y_{CH_3OH} = 1$  e  $Y_{O_2} = 0,23$ .

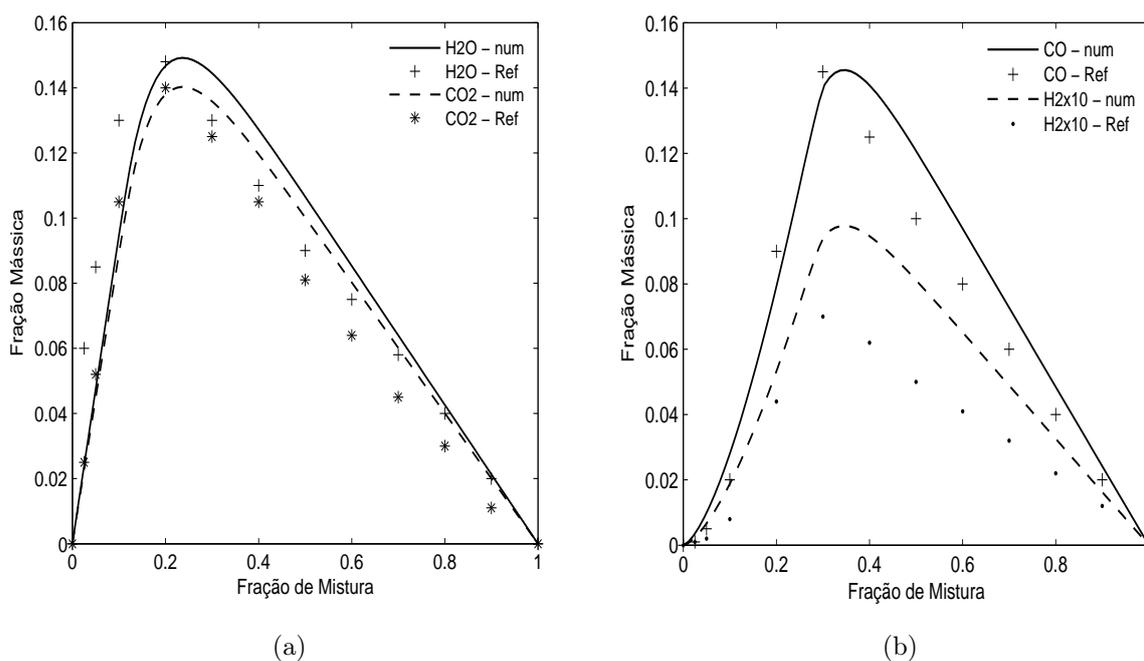


Figura 5.3: Comparação dos resultados numéricos e da referência [3] da fração mássica do (a)  $H_2O$ ,  $CO_2$  e (b)  $CO$ ,  $H_2$  no espaço da fração de mistura para uma chama de metanol/ar.

## 5.2 Resultados Numéricos para o Etanol

Resultados experimentais para uma chama difusiva turbulenta de etanol com a mesma geometria usada neste trabalho são difíceis de obter na literatura. Portanto, as comparações entre os resultados no espaço da fração de mistura foram realizadas utilizando-se o mecanismo detalhado formado por 372 reações da Tabela A.1 usando as equações REDIM, o mecanismo reduzido de 8 passos desenvolvido na seção 3.2 e a reação global de uma etapa (3.72).

A comparação entre resultados é apresentada para os principais produtos de combustível,  $H_2O$  e  $CO_2$ . A Figura 5.4 apresenta o comportamento da fração molar do  $H_2O$  e  $CO_2$  ao longo do espaço de fração de mistura. Observa-se que os produtos têm suas concentrações máximas próximo à superfície estequiométrica ( $Z_{st} \sim 0,15$ ), onde existe condição ideal de queima. As condições iniciais para essa chama são  $X_{C_2H_5OH,i} = 0,3$  e  $X_{O_2,i} = 0,21$ .

Como na literatura disponível não foram encontrados dados experimentais para o etanol com uma geometria semelhante à utilizada neste trabalho, a comparação com os dados experimentais será apenas para as frações molares máximas que se pode alcançar nessa chama.

De acordo com os dados experimentais do trabalho de Saxena e Williams [57], para uma chama difusiva de etanol com as mesmas condições iniciais usadas nesta simulação, a fração molar máxima de  $H_2O$  e  $CO_2$  são aproximadamente 0,138 e 0,08, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 5.4 o mecanismo detalhado é o que se aproxima mais destes valores experimentais. Os resultados para a reação de uma etapa superestimam os valores do mecanismo detalhado e do reduzido de 8 etapas. Isso acontece porque ela não capta detalhes que o mecanismo com mais reações e espécies considera. A não suavidade da solução para uma etapa deve-se à desconsideração do termo difusivo, sendo sua solução do tipo Burke-Schumann.

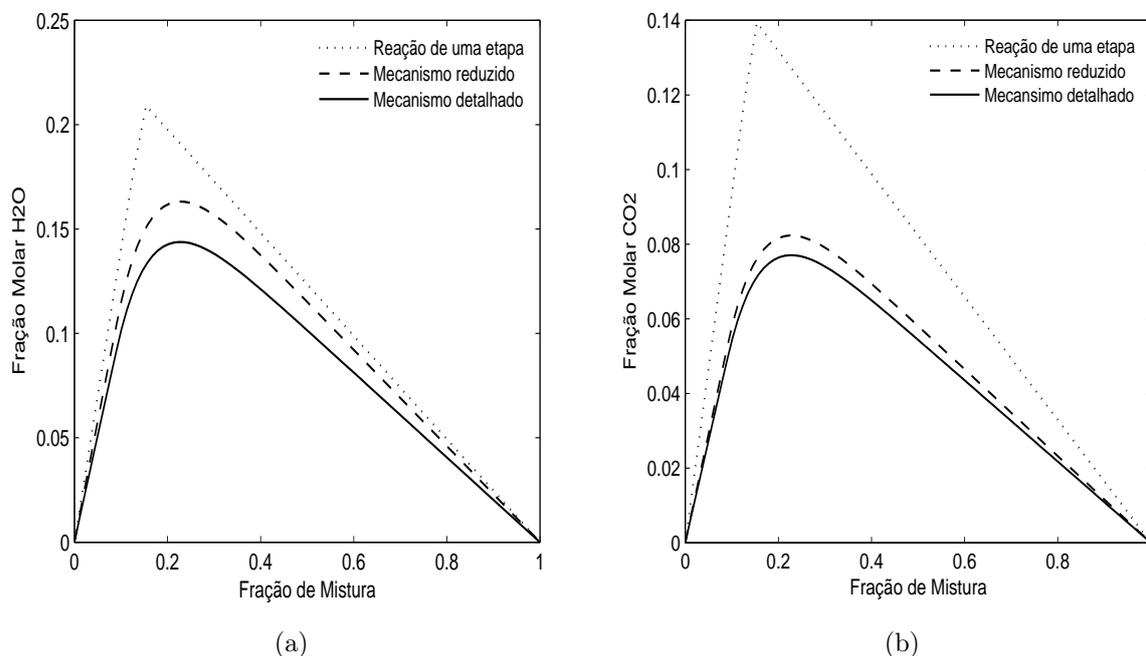


Figura 5.4: Comparação entre resultados numéricos da fração molar do (a)  $H_2O$  e (b)  $CO_2$  no espaço da fração de mistura usando os mecanismos detalhado, reduzido e de uma etapa para chamas de etanol/ar.

Os gráficos apresentados na sequência são resultados da simulação de uma chama difusiva turbulenta de etanol em um queimador cuja geometria foi apresentada na seção 4.1, juntamente com as condições iniciais e de contorno. Todos os resultados são para uma chama completamente desenvolvida.

Começa-se fazendo a análise do comportamento da fração de mistura ao longo da chama, pois é através dela que se determinam outras quantidades como temperatura e fração mássica das espécies utilizando as tabelas REDIM. A Figura 5.5 (a) apresenta a fração de mistura ao longo do eixo central. Observa-se que há decaimento da fração de mistura ao longo do eixo, pois o combustível injetado através do bocal mistura-se com o ar vizinho por convecção e difusão para formar um campo de fração de mistura, que em condições estequiométricas queima. Uma análise semelhante pode ser realizada para os resultados da Figura 5.5 (b), que representa as secções radiais posicionadas em  $x/d = 25$ ,  $x/d = 40$  e  $x/d = 70$ . Por exemplo, em  $x/d = 40$  a fração de mistura inicia com

aproximadamente 66% e diminui ao longo da secção radial. Fisicamente, isso significa que o combustível está sendo consumido à medida que se mistura em razão estequiométrica com o ar, fato que ocorrerá em todas as secções radiais.

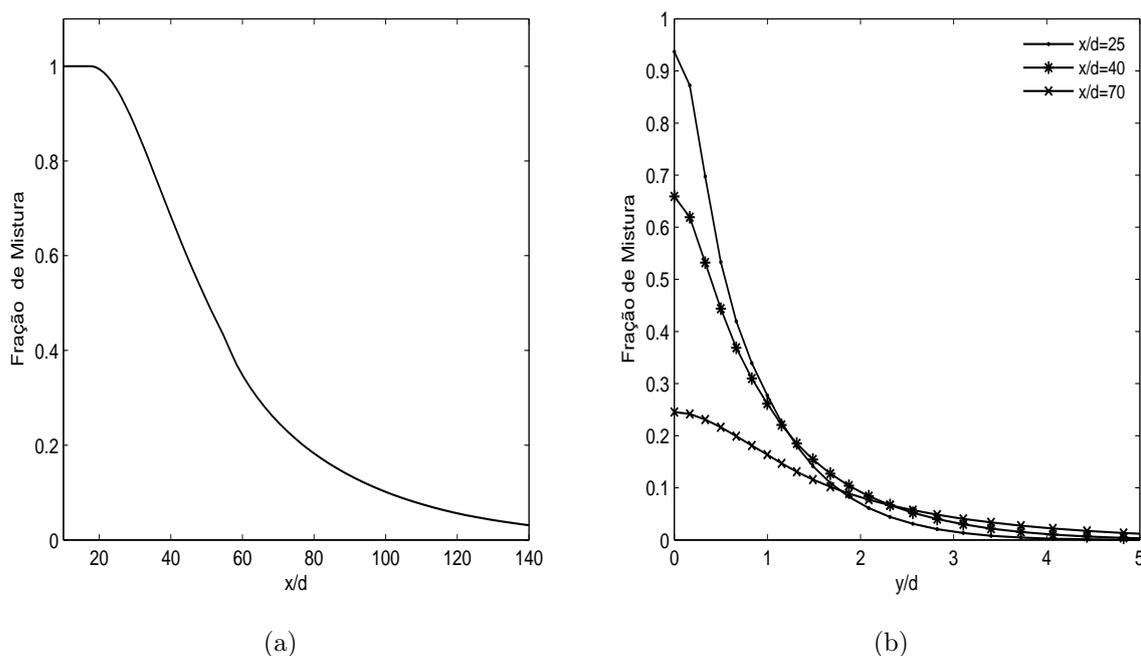


Figura 5.5: Resultados numéricos da fração de mistura (a) na linha central do queimador e (b) nas secções radiais para chamas difusivas de etanol/ar.

As equações utilizadas no REDIM 1D definem uma variedade unidimensional no espaço de estados termodinâmicos, as quais foram aqui parametrizadas pela fração de mistura. Isto implica que os escalares reativos são constantes ao longo das superfícies da fração de mistura.

A Figura 5.6 apresenta o comportamento das frações molares no espaço da fração de mistura, obtidos através das equações do REDIM 1D, para os reagentes  $C_2H_5OH$  e  $O_2$ , e os produtos  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_2O$  e  $CH_3HCO$ . As frações molares máximas para  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$  são respectivamente 0,143, 0,077, 0,03 e 0,025.

Na Figura 5.7 (a) e (b) tem-se o perfil da fração molar do  $C_2H_5OH$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$  ao longo da linha central do jato. O comportamento do  $C_2H_5OH$  é semelhante

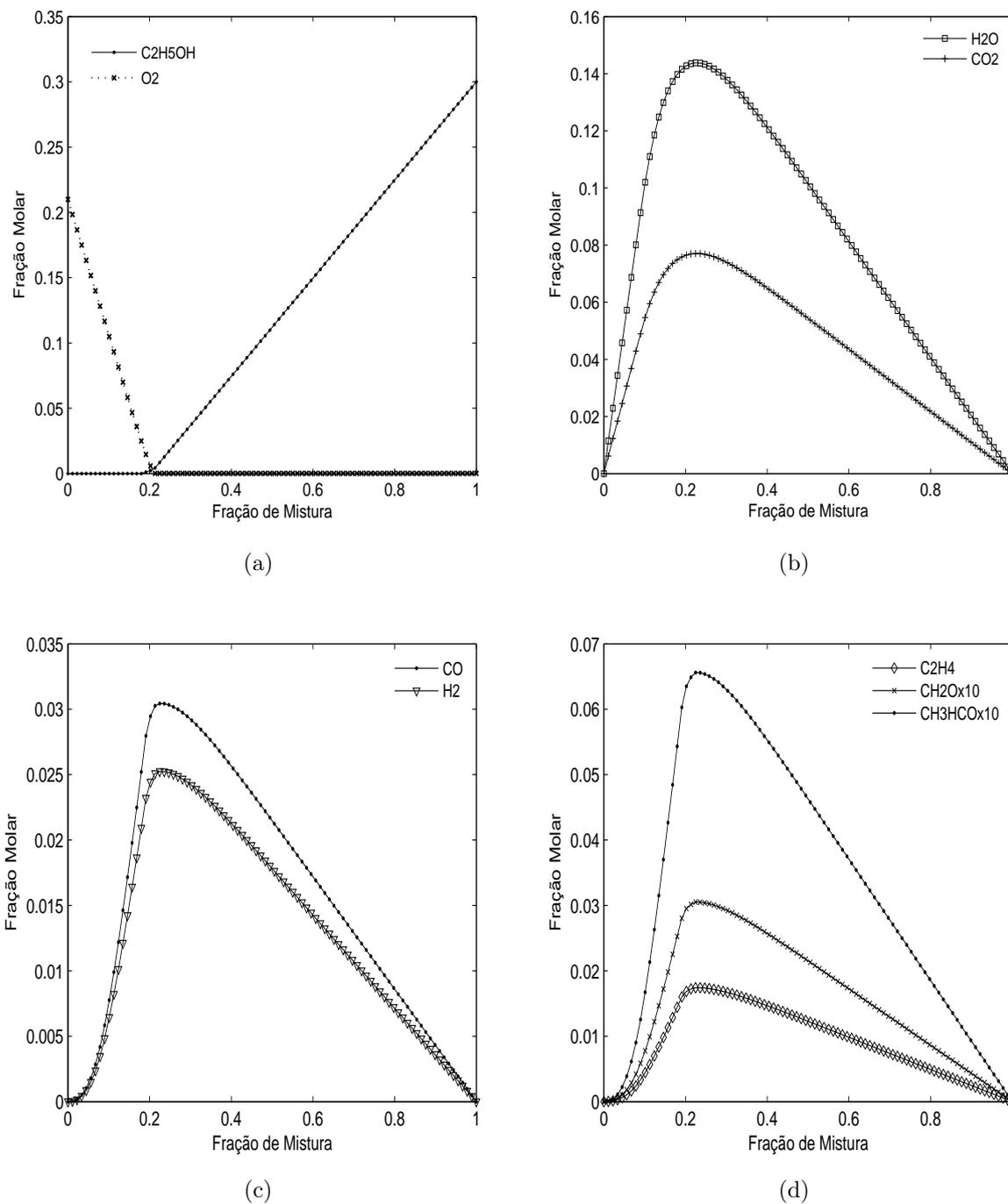


Figura 5.6: Resultados numéricos da fração molar do (a)  $C_2H_5OH$ ,  $O_2$ , (b)  $H_2O$ ,  $CO_2$ , (c)  $H_2$ ,  $CO$ , (d)  $C_2H_4$ ,  $CH_2O$  e  $CH_3HCO$  no espaço da fração de mistura para chamas difusivas de etanol/ar.

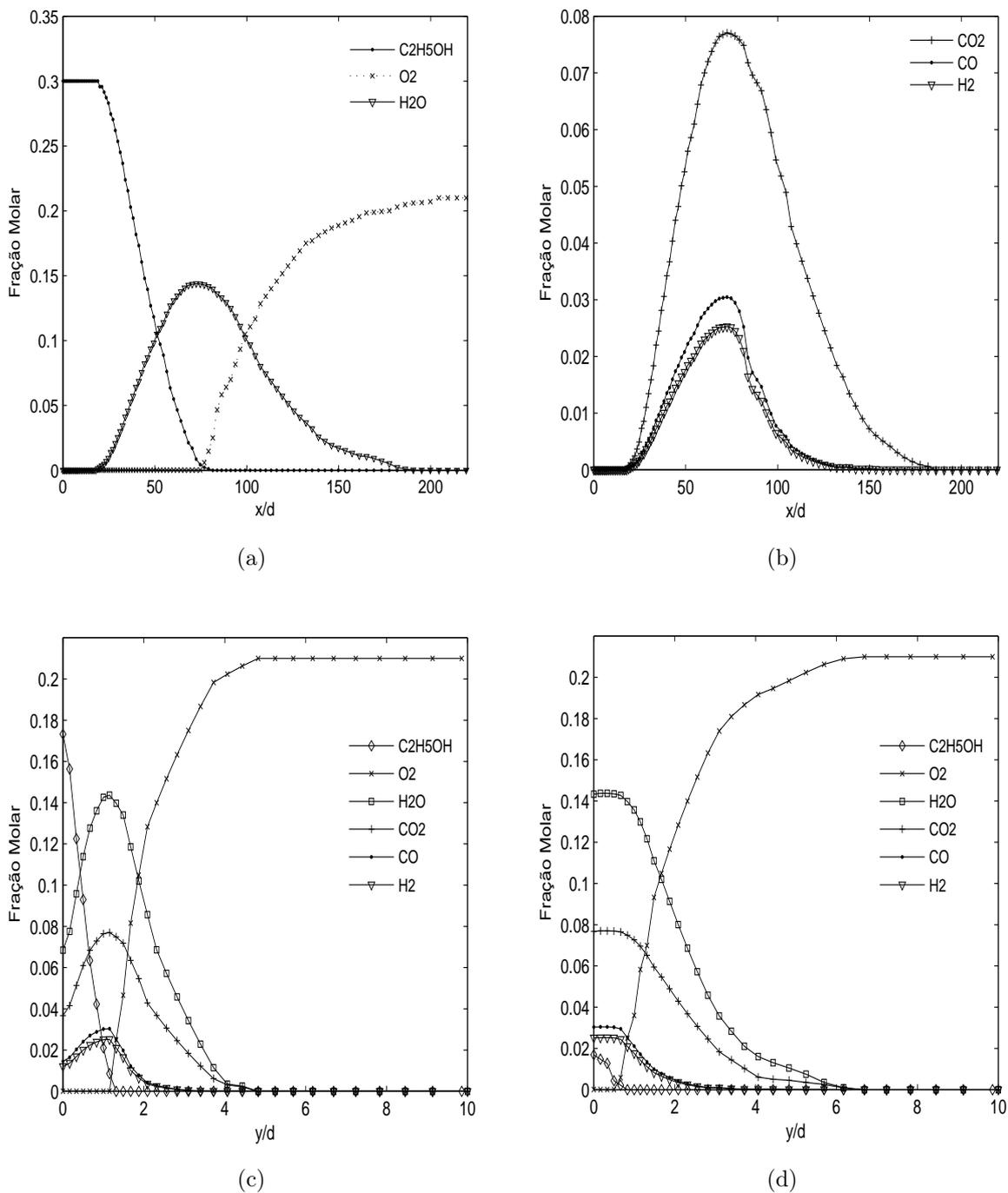


Figura 5.7: Resultados numéricos ao longo da linha central do queimador para a fração molar do (a)  $C_2H_5OH$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  e (b)  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CO$ . Perfil radial da fração molar do  $C_2H_5OH$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  e  $H_2$  nas posições (c)  $x/d = 40$  e (d)  $x/d = 70$  para chamas difusivas de etanol/ar.

ao da fração de mistura, como esperado, já que a fração de mistura representa o fluxo de combustível na mistura. Da reação  $C_2H_5OH/ar$  surgem produtos de combustão, sendo os mais significativos:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$ . Os resultados indicam que a fração molar desses produtos vai crescendo à medida que o jato se desenvolve, atingindo seu valor máximo próximo a  $x/d = 75$ , que é a posição de condição estequiométrica. Após atingir esse valor máximo a fração molar volta a decrescer.

A Figura 5.7 (c) e (d) apresenta a fração molar do  $C_2H_5OH$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  e  $H_2$  ao longo do raio posicionado em  $x/d = 40$  e  $x/d = 70$ . Sabe-se que, quanto mais grossa for a malha, maior é a influência da viscosidade turbulenta e, conseqüentemente, maior pode ser o erro nesta modelagem. Isto pode ocorrer em pontos mais afastados do injetor, onde a malha esta menos refinada.

Na Figura 5.8, faz-se uma análise do comportamento da temperatura com relação ao eixo central e na secção radial em  $x/d = 25$ ,  $x/d = 40$  e  $x/d = 70$ . A Figura 5.8 (a) mostra o comportamento da temperatura ao longo do eixo central, também chamado eixo de simetria. Nessa figura, verifica-se o crescimento da temperatura até atingir a posição de condição estequiométrica, onde efetivamente ocorre o processo de combustão, de forma que os reagentes são consumidos e os produtos de combustão são produzidos em maiores proporções. A temperatura adiabática das chamas de etanol é aproximadamente 2000 K.

Na Figura 5.9 tem-se a distribuição da temperatura nos instantes 1 s e 2 s. A Figura 5.10 mostra a fração molar do oxigênio no instante 2 s e nas Figuras 5.11 e 5.12 o comportamento da fração molar dos principais produtos da combustão do etanol/ar que são, respectivamente,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CO$ . Observa-se que as regiões de maior temperatura correspondem às regiões de alta concentração dos produtos.

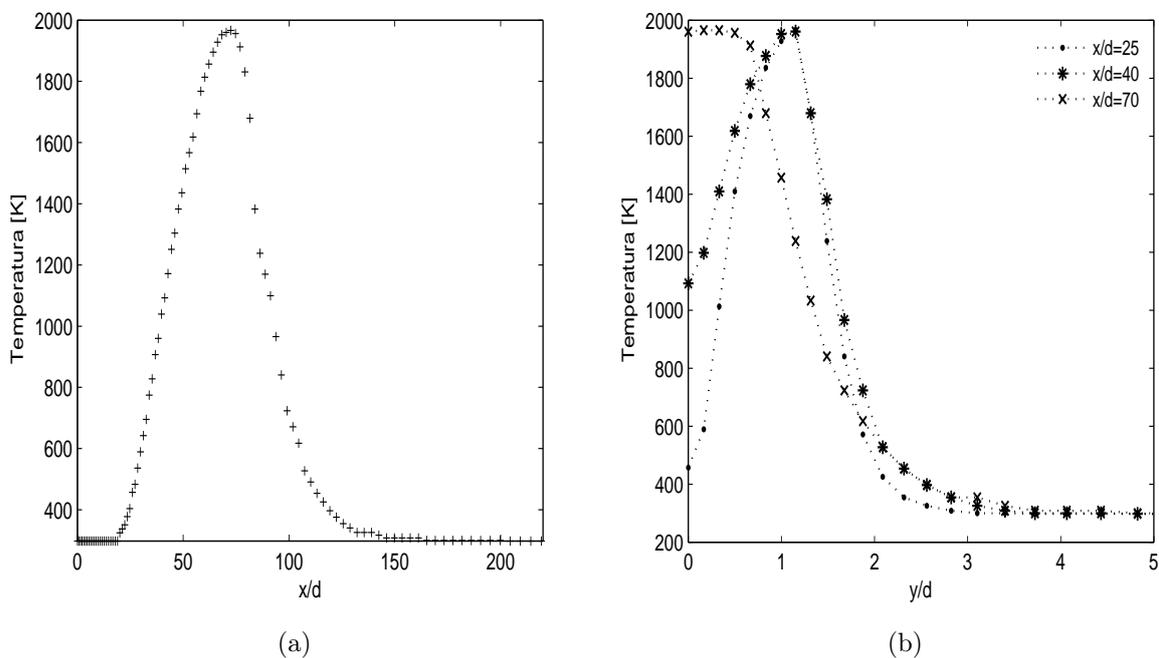


Figura 5.8: Resultados numéricos para a temperatura (a) ao longo da linha central e (b) nas secções radiais para chamas difusivas de etanol/ar.

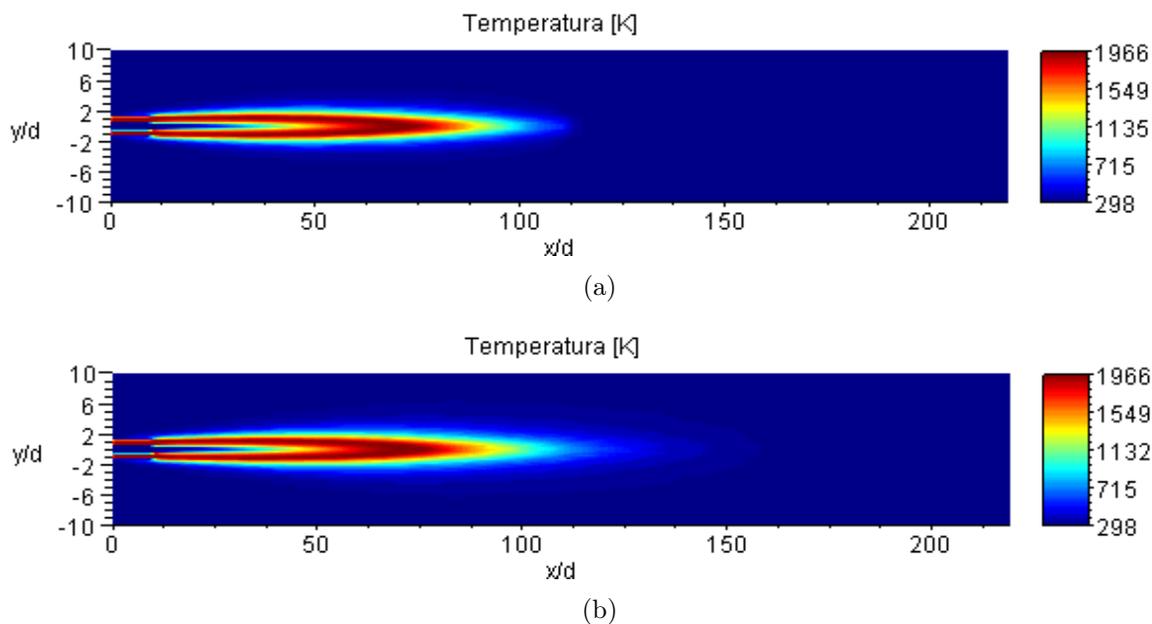


Figura 5.9: Comparação da temperatura nos instantes (a) 1 s e (b) 2 s em uma chama de etanol.

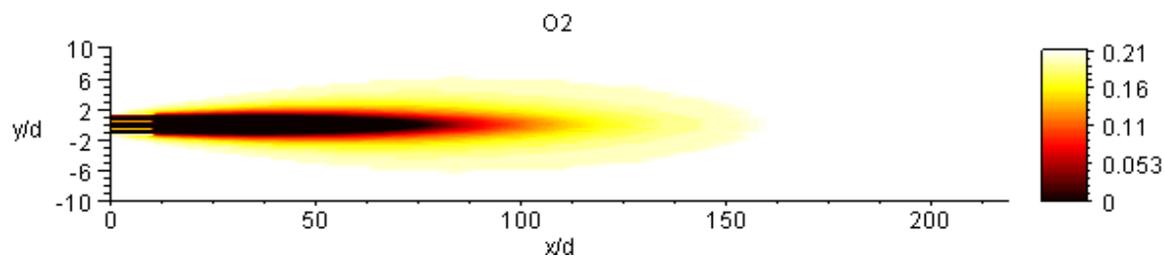


Figura 5.10: Fração molar do oxigênio no instante 2 s em uma chama de etanol.

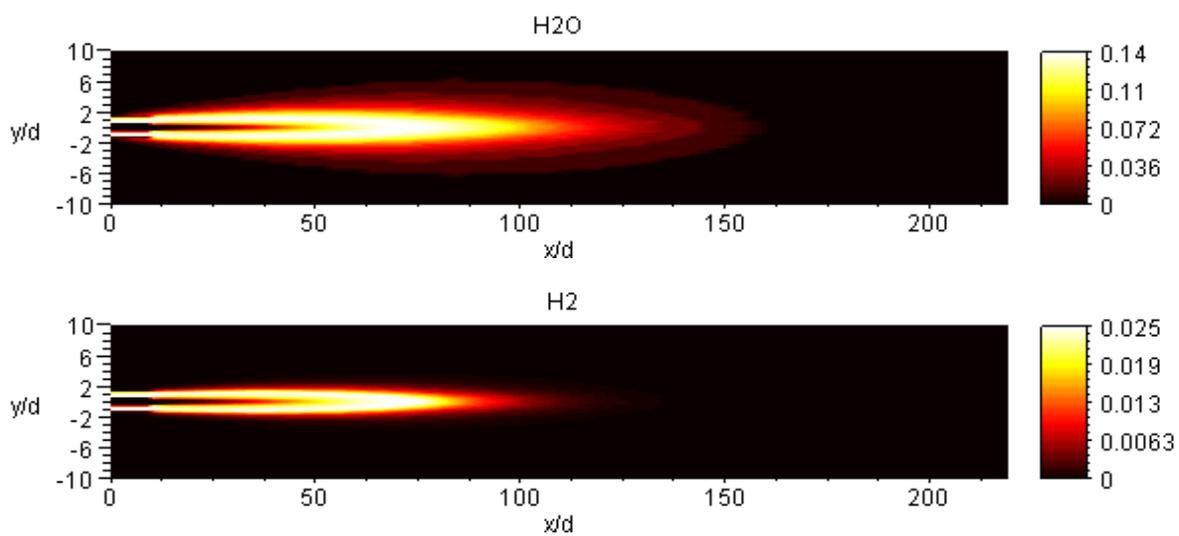


Figura 5.11: Fração molar dos produtos de combustão  $H_2O$  e  $H_2$  em uma chama de etanol no instante 2 s.

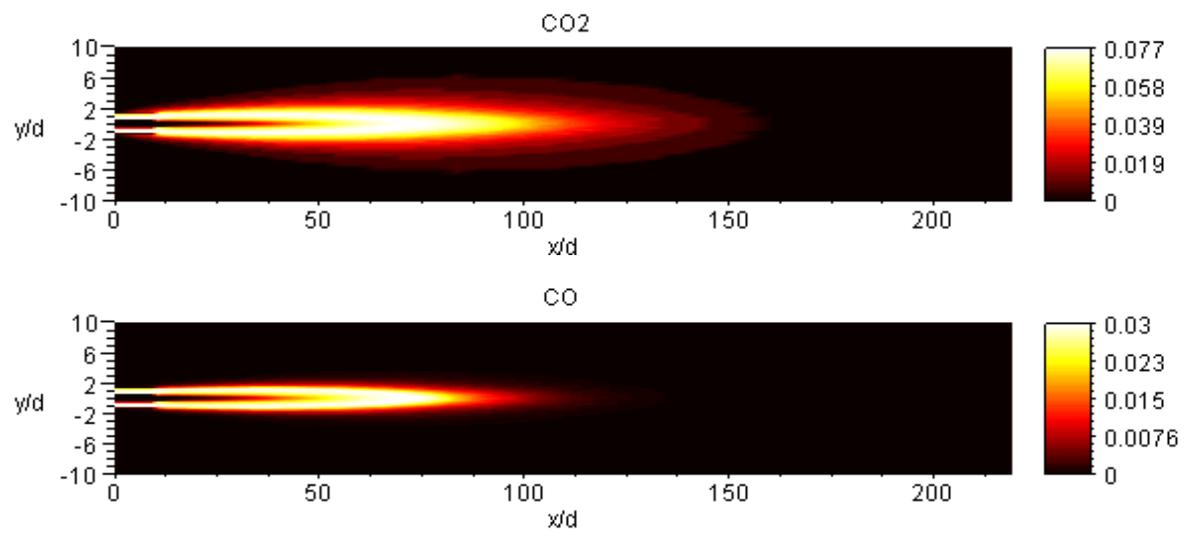


Figura 5.12: Fração molar dos produtos de combustão  $CO_2$  e  $CO$  em uma chama de etanol no instante 2 s.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o uso de técnicas de redução de mecanismos cinéticos na simulação de chamas difusivas turbulentas de etanol foi investigado. Através de um sistema de equações acopladas que incluem quantidade de movimento, fração de mistura, fração molar das espécies e temperatura observou-se o comportamento de uma chama difusiva turbulenta de etanol em um queimador, determinando quantidades como temperatura e concentração das espécies, além de compreender os fenômenos associados com fluxos envolvendo mistura, reação e combustão.

O mecanismo cinético detalhado do etanol é composto por 372 reações elementares e 56 espécies [4]. Assim, simular todo o processo de combustão torna-se computacionalmente caro. Para entender melhor a problemática observe que, com o emprego da modelagem apresentada no Capítulo 2, cada espécie química presente no mecanismo está associada unicamente a uma equação diferencial parcial não-linear; o sistema completo tem pelo menos  $56+5=61$  equações. As técnicas de redução de mecanismos cinéticos visam minimizar esforços na simulação numérica, fato comprovado neste trabalho.

Um dos métodos empregados para esse tipo de redução foi o Método de Redução Sistemático [32]. Com base nessa metodologia, um mecanismo de 8 etapas com 10 espécies foi desenvolvido para o etanol. Para reduzir o mecanismo químico investigou-se por meio de uma análise a importância relativa de cada reação elementar sobre o conjunto completo de reações. Como resultado, algumas reações elementares foram retiradas ou combinadas para formar o mecanismo reduzido.

Porém, as desvantagens desses mecanismos reduzidos são o fato deles requererem conhecimento especializado para sua construção. Por isso, também se trabalhou com a técnica REDIM, que leva em conta o acoplamento local da cinética química com o transporte molecular. A REDIM unidimensional foi calculada através de uma parametrização

---

pela fração de mistura. Ou seja, foi assumido que todos os processos termoquímicos variam dentro de uma variedade unidimensional, chamado espaço da fração de mistura.

Este trabalho tem como diferencial o acoplamento entre várias técnicas para modelar uma chama difusiva de etanol. Pode-se começar citando a técnica REDIM, responsável por obter a temperatura e as concentrações de cada espécie; a técnica LES com o modelo submalha de Smagorinsky, utilizada para modelar a turbulência; a implementação do modelo para o comportamento global das gotas e demais aproximações realizadas, que produziram resultados em um tempo computacional razoável. O conjunto dessas ferramentas proporcionou a construção de uma metodologia eficiente para a investigação de chamas difusivas turbulentas.

Os resultados obtidos apresentam boa concordância com dados experimentais. As diferenças são inerentes do processo de simplificação, necessário para deixar o problema mais acessível, tornando-se menos relevante a cada melhoramento, sendo que este é um processo contínuo. A modelagem aplicada pode ser utilizada como uma ferramenta de teste para implementações em cálculos mais complexos, como considerar o efeito da radiação ou até mesmo para ser usada hierarquicamente como condição inicial na construção da REDIM bidimensional.

A contribuição deste trabalho é no campo de pesquisa em combustão de biocombustíveis. Além da modelagem de uma chama difusiva turbulenta de etanol, incluindo a formulação para a formação de gotas, este trabalho contribui com a obtenção de um mecanismo cinético reduzido para o etanol, muito útil e não encontrado na literatura. Sabendo que os mecanismos cinéticos detalhados implicam em alto custo computacional, mecanismos reduzidos têm sido preferidos para manter a precisão na obtenção dos resultados e reduzir a rigidez do sistema de equações reativas.

Outra importante contribuição relaciona-se ao aspecto ambiental, pois com este estudo pode-se prever melhor a emissão de poluentes como  $CO_2$  e  $CO$  no ar, podendo-se sugerir melhorias nos processos de combustão de combustíveis oxigenados.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *World Energy Outlook*. France, 2007. Disponível em: <[http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebiste/2008-1994/weo\\_2007.pdf](http://www.worldenergyoutlook.org/media/weowebiste/2008-1994/weo_2007.pdf)>. Acesso em: 11 abr. 2013.
- [2] BARLOW, R.; FRANK, J. Piloted CH<sub>4</sub>/Air Flames C, D, E and F-Release 2.0. 2003. Disponível em: <<http://www.ca.sandia.gov/TNF>>. Acesso em: 14 ago. 2008.
- [3] MÜLLER, C. M.; SESHADRI, K.; CHEN, J. Y. Reduced kinetic mechanisms for counterflow methanol diffusion flames. In: PETERS, N.; ROGG, B. (Ed.). *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. [S.l.]: Springer-Verlag, 1993. (Lecture Notes in Physics, v. 15), p. 284–307.
- [4] MARINOV, N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 31, p. 183–220, 1999.
- [5] FERZIGER, J. H.; PERIC, M. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. 3rd. ed. Berlim: Springer, 2001.
- [6] GOLDEMBERG, J. Biomassa e energia. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 582–587, 2009.
- [7] LÁZARI, T. M.; ABREU, Y. V. Estudo sobre as vantagens e desvantagens do uso da gasolina, etanol e mistura dos dois combustíveis em motores flex fuel. In: ABREU, Y. V.; OLIVEIRA, M. A. G.; GUERRA, S. M. G. (Org.). *Energia, Economia, Rotas Tecnológicas*. Málaga, Espanha: Eumed.Net, 2010. p. 247–261.
- [8] DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 33, p. 1–18, 2007.
- [9] DEMIRBAS, A. *Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs*. [S.l.]: Springer-Verlag London Limited, 2009.

- [10] OTERO, J. M.; PANAGIOTOU, G.; OLSSON, L. Fueling industrial biotechnology growth with bioethanol. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, v. 108, p. 1–40, 2007.
- [11] PANDEY, A. Production of bioethanol. In: \_\_\_\_\_. *Handbook of Plant-Based Biofuels*. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2009. cap. 5-11, p. 57–173.
- [12] SENN, T. et al. *The Biotechnology of Ethanol*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2001.
- [13] MOUSDALE, D. M. *Biofuels: Biotechnology, Chemistry and Sustainable Development*. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2008.
- [14] HIGMAN, C.; BURGT, M. V. Gasification processes. In: \_\_\_\_\_. *Gasification*. USA: Elsevier Science, 2003. cap. 5, p. 85–161.
- [15] EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. *Balanço Energético Nacional 2012*. Brasil, 2012. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>>. Acesso em: 11 abr. 2013.
- [16] AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, M. R. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. *Química Nova*, v. 32, n. 7, p. 1910–1916, 2009.
- [17] FILHO, F. B. B. *Energia e Biomassa*. Brasília: Centro de Estudos Avançados Multidisciplinares, Núcleo de Estudos Agrários, 2008.
- [18] AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Biocombustíveis*. Brasil, 2013. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?id=470>>. Acesso em: 11 abr. 2013.
- [19] DEMIRBAS, A. *Biohydrogen: For Future Engine Fuel Demands*. [S.l.]: Springer-Verlag London Limited, 2009.
- [20] ALIM, M. A.; MALALASEKERA, W. Transport and chemical kinetics of H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> jet flame: a flamelet modelling approach with NO<sub>x</sub> prediction. *Journal of Naval Architecture and Marine Engineering*, v. 1, p. 33–40, 2005.

- [21] HABIB, M. A.; ELSHAFEI, M.; DAJANI, M. Influence of combustion parameters on NO<sub>x</sub> production in an industrial boiler. *Computers & Fluids*, v. 37, p. 12–23, 2008.
- [22] VAZ, F. A. *Desenvolvimento de Soluções Analíticas e Numéricas para Chamas Difusivas*. 77 f. Dissertação (Mestrado em Matemática Aplicada) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [23] GOYDON, A. G.; WOLFHARD, H. G. *Flames, Their Structure, Radiation and Temperature*. 4th. ed. London: Chapman and Hall, 1979.
- [24] POINSOT, T.; VEYNANTE, D. *Theoretical and Numerical Combustion*. 2nd. ed. Philadelphia: Edwards, 2005.
- [25] BURKE, S. P.; SHUMANN, T. E. W. Diffusion flames. *Industrial Engineering Chemistry*, v. 20, n. 10, p. 998–1004, 1928.
- [26] SCHNEIDER, C. et al. Flow field measurements of stable and locally extinguishing hydrocarbon-fuelled jet flames. *Combustion and Flame*, v. 135, p. 185–190, 2003.
- [27] GARDINER, J. W. C. *Combustion Chemistry*. New York: Springer-Verlag, 1984.
- [28] BUCKMASTER, J. et al. Combustion theory and modeling. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 30, p. 1–19, 2005.
- [29] PETERS, N. *Turbulent Combustion*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2000.
- [30] PETERS, N. Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 10, p. 319–339, 1984.
- [31] COOK, A. W.; RILEY, J. J.; KOSÁLY, G. A laminar flamelet approach to subgrid-scale chemistry in turbulent flows. *Combustion and Flame*, v. 109, p. 332–341, 1997.

- [32] PETERS, N. *Fifteen Lectures on Laminar and Turbulent Combustion*. Aachen: Ercoftac Summer School, 1992.
- [33] WILLIAMS, F. A. *Combustion Theory*. 2nd. ed. [S.l.]: Benjamin/Cummings, 1985.
- [34] PITSCH, H. Unsteady flamelet modeling of differential diffusion in turbulent jet diffusion flames. *Combustion and Flame*, v. 123, p. 358–374, 2000.
- [35] LAW, C. K. *Combustion Physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.
- [36] BEDIN, L.; THOMPSON, M.; BORTOLI, A. L. D. Mixing and reacting flows with inflow-outflow boundary conditions. *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, v. 9, p. 438–470, 2008.
- [37] BORTOLI, A. L. de. Analytical/numerical solution for confined jet diffusion flame (Sandia Flame C). *Latin American Applied Research*, v. 39, p. 157–163, 2009.
- [38] POLYANIN, A. D. Exact solutions of non linear sets of equations of the theory of heat and mass transfer in reactive media and mathematical biology. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 38, p. 622–635, 2004.
- [39] VAZ, F. A.; BORTOLI, A. L. D. Analytical/numerical solution for the Lagrangian flamelet model equations. In: *2009 Third Southern Conference on Computational Modeling*. [S.l.]: IEEE Xplore, 2009. p. 24–30.
- [40] VAZ, F. A.; BORTOLI, A. L. de. Development of analytical-numerical tools to analyse diffusion flames. *Submetido para Computational and Applied Mathematics em 11 de junho de 2010*.
- [41] AGRAWAL, A.; PRASAD, A. K. Integral solution for the mean flow profiles of turbulent jets, plumes, and wakes. *Fluids Engineering*, v. 125, p. 813–822, 2003.
- [42] VEYNANTE, D.; VERVISCH, L. Turbulent combustion modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 28, p. 193–266, 2002.

- [43] BOERSMA, B. J. Direct numerical simulation of a turbulent reacting jets 1999. *CTR-Annual Research Briefs*, p. 59–72, 1999.
- [44] RILEY, J. J.; METCALFE, R. W.; ORSZAG, S. A. Direct numerical simulation of chemically reacting turbulent mixing layers. *Physics of Fluids*, v. 29, p. 406–423, 1986.
- [45] BORTOLI, A. L. de. Large Eddy Simulation of a confined jet diffusion flame using a finite difference method. *Progress in Computational Fluid Dynamics*, v. 8, n. 6, p. 379–383, 2008.
- [46] CUTRONE, L. et al. A RANS flamelet-progress-variable method for computing reacting flows of real-gas mixtures. *Computers & Fluids*, v. 39, p. 485–498, 2010.
- [47] HAWORTH, D. C. Large-eddy simulation of in-cylinder flow. *Oil and Gas Science and Technology - Rev. IFP*, v. 54, n. 2, p. 175–185, 1999.
- [48] SMAGORINSKY, J. S. General circulation experiments with the primitive equations: The basic experiment. *Monthly Weather Review*, v. 91, p. 99–164, 1963.
- [49] BREDBERG, J. *On Two-equation Eddy-Viscosity Models*. Göteborg, Sweden, 2001.
- [50] GERMANO, M. et al. A dynamic subgrid-scale eddy viscosity model. *Physics of Fluids A*, v. 3, p. 1760–1765, 1991.
- [51] BOERSMA, B. J.; LELE, S. K. Large eddy simulation of compressible turbulent jets. *CTR-Annual Research Briefs*, p. 365–377, 1999.
- [52] WATANABE, H. et al. Characteristics of flamelets in spray flames formed in a laminar counterflow. *Combustion and Flame*, v. 148, p. 234–248, 2007.
- [53] WATANABE, H. et al. A numerical simulation of soot formation in spray flames. *CTR-Proceedings of the Summer Program*, p. 325–336, 2006.

- [54] GOTTLIEB, S.; SHU, C. W. Total Variation Diminishing Runge-Kutta Schemes. *Mathematics of Computation*, v. 67, p. 73–85, 1998.
- [55] LEUNG, K. M.; LINDSTEDT, R. P. Detailed kinetic modeling of C1-C3 alkane diffusion flames. *Combustion and Flame*, v. 102, p. 129–160, 1995.
- [56] LIU, Y. et al. Structures of scalar transport in 2d transitional jet diffusion flames by LES. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 46, p. 3841–3851, 2003.
- [57] SAXENA, P.; WILLIAMS, F. A. Numerical and experimental studies of ethanol flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 31, p. 1149–1156, 2007.
- [58] BORTOLI, A. L. de et al. Systematic reduction of combustion reaction mechanisms of common hydrocarbons and oxygenated fuels. *AIP - American Institute of Physics Conference Proceedings of ICNAAM*, v. 1281, p. 558–561, 2010.
- [59] CURRAN, H. J. et al. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combustion and Flame*, v. 129, p. 253–280, 2002.
- [60] APTE, S.; YANG, V. Unsteady flow evolution and combustion dynamics of homogeneous solid propellant in a rocket motor. *Combustion and Flame*, v. 131, p. 110–131, 2002.
- [61] PIERCE, C. D.; MOIN, P. Progress-variable approach for large-eddy simulation of nonpremixed turbulent combustion. *Journal of Fluid Mechanics*, v. 504, p. 73–97, 2004.
- [62] PITSCH, H.; PETERS, N. A. A consistent flamelet formulation for non-premixed combustion considering differential diffusion effects. *Combustion and Flame*, v. 114, p. 26–40, 1998.
- [63] PETERS, N.; ROGG, B. (Ed.). *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1993. (Lecture Notes in Physics, Monograph 15).

- [64] BAUER, J.; BYKOV, V.; MAAS, U. Implementation of ILDMs based on a representation in generalized coordinates. In: WESSELING, P.; OÑATE, E.; PÉRIAUX, J. (Ed.). *European Conference on Computational Fluid Dynamics*. [S.l.: s.n.], 2006. p. 1–15.
- [65] KÖNIG, K.; MAAS, U. On-demand generation of reduced mechanisms based on hierarchically extended intrinsic low-dimensional manifolds in generalized coordinates. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 32, p. 553–560, 2009.
- [66] KONZEN, P. H. A. et al. Implementation of REDIM reduced chemistry to model an axisymmetric laminar diffusion methane/air flame. *Combustion Theory and Modelling*, v. 15, p. 299–323, 2011.
- [67] PETERS, N. Systematic reduction of flame kinetics: Principles and details. In: *Dynamics of Reactive Systems. Part I: Flames*. [S.l.]: Progress in Astronautics and Aeronautics, American Institute of Astronautics and Aeronautics, Monmouth Junction, 1988. p. 67–88.
- [68] LAM, S. Using CSP to understand complex chemical kinetic. *Combustion Science and Technology*, v. 89, p. 375–404, 1993.
- [69] LAM, S.; GOUSSIS, D. The CSP method for simplifying kinetics. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 26, p. 461–486, 1994.
- [70] EGGELS, R. L. G. M. et al. Comparison of Conventional and Low-Dimensional Manifold Methods to Reduce Reaction Mechanisms. *Combustion Science and Technology*, v. 123, p. 347–362, 1996.
- [71] NAFE, J.; MAAS, U. Modeling of NO formation based on ILDM reduced chemistry. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 29, p. 1379–1385, 2002.
- [72] WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. [S.l.]: Springer, 2006.

- [73] BENDER, R.; BLASENBREY, T.; MAAS, U. Coupling of detailed and ILDM-Reduced Chemistry with turbulent mixing. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 28, p. 101–106, 2000.
- [74] BONGERS, H.; OIJEN, J. A. van; GOEY, L. P. H. Intrinsic low-dimensional manifold method extended with diffusion. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 29, p. 1371–1378, 2002.
- [75] WARNATZ, J. Rate coefficients in the C/H/O system. In: GARDINER, J. W. C. (Ed.). *Combustion Chemistry*. New York: Springer-Verlag, 1984.
- [76] SESHADRI, K.; PETERS, N.; PACZKO, G. Rate-ratio asymptotic analysis of autoignition of n-heptane in laminar nonpremixed flows. *Combustion and Flame*, v. 146, p. 131–141, 2006.
- [77] PETERS, N. Multiscale combustion and turbulence. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 32, p. 1–25, 2009.
- [78] WILLIAMS, F. A. Progress in knowledge of flamelet structure and extinction. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 26, p. 657–682, 2000.
- [79] BYKOV, V.; MAAS, U. The extension of the ILDM concept to reaction diffusion manifolds. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 11, p. 839–862, 2007.
- [80] KONZEN, P. H. A. *Simulação Numérica de Chama Laminar Axisimétrica de Metano/Ar usando REDIM*. 154 f. Tese (Doutorado em Matemática Aplicada) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- [81] ARIS, R. *Vectors, Tensors and the Basic Equations of Fluid Mechanics*. Canada: Prentice-Hall, 1962.
- [82] LESIEUR, M.; MÉTAIS, O.; COMTE, P. *Large-Eddy Simulations of Turbulence*. USA: Cambridge University Press, 2005.
- [83] HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BYRD, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1969.

- [84] LAW, C. K. Heat and mass transfer in combustion: Fundamental concepts and analytical techniques. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 10, p. 295–318, 1984.
- [85] PITSCH, H.; STEINER, H. Large-eddy simulation of a turbulent piloted methane/air diffusion flame (Sandia Flame D). *Physics of Fluids*, v. 12, p. 2541–2554, 2000.
- [86] EIGER, S. Modelos de escoamentos turbulentos. In: \_\_\_\_\_. *Métodos Numéricos em Recursos Hídricos*. Rio de Janeiro: ABRH, 1989. v. 1, cap. 2, p. 84–155.
- [87] TENNEKES, H.; LUMLEY, J. L. *A First Course in Turbulence*. [S.l.]: The MIT Press, 1972.
- [88] JIANG, X.; LAI, C. H. *Numerical Techniques for Direct and Large-Eddy Simulations*. [S.l.]: CRC Press-Taylor & Francis Group, 2009.
- [89] SOUZA, J. F. A. et al. Uma revisão sobre a turbulência e sua modelagem. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 29, p. 21–41, 2011.
- [90] GATSKI, T. B.; HUSSAINI, M. Y.; LUMLEY, J. L. *Simulation and Modeling of Turbulent Flows*. [S.l.]: Oxford University Press, 1996.
- [91] CEBECI, T. *Turbulence Models and Their Application*. [S.l.]: Springer, 2004.
- [92] FLOHR, P.; PITSCH, H. A turbulent flame speed closure model for LES of industrial burner flows. *CTR-Proceedings of the Summer Program*, p. 169–179, 2000.
- [93] RAMAN, V.; PITSCH, H. LES/Filtered-Density Function simulation of turbulent combustion with detailed chemistry. *CTR-Annual Research Briefs*, p. 297–309, 2005.
- [94] RAWAT, R.; PITSCH, H.; RIPOLL, J. P. Large-eddy simulation of pool fires with detailed chemistry using an unsteady flamelet model. *CTR-Proceedings of Summer Program*, p. 357–367, 2002.

- [95] SHEIKHI, M. R. H. et al. Large eddy simulation of a turbulent nonpremixed piloted methane jet flame (Sandia Flame D). *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 30, p. 549–556, 2005.
- [96] PEDRÃO, N. *Estudo Comparativo entre os Modelos LES e DES para Simulação de Escoamento Compressível Turbulento*. 179 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- [97] AKAMATSU, F.; SAITOH, H.; KATSUKI, M. Numerical study on combustion characteristics of spray flat flames. In: *Proceedings of the 4<sup>th</sup> JSME-KSME Thermal Engineering Conference*. [S.l.: s.n.], 2000. p. 1–4.
- [98] SPALDING, D. B. *Combustion and Mass Transfer*. [S.l.]: Pergamon Press, Oxford, 1979.
- [99] STAUCH, R.; MASS, U. The ignition of methanol droplets in a laminar convective environment. *Combustion and Flame*, v. 153, p. 45–57, 2008.
- [100] ANDREIS, G. S. L. *Solução via LES de Chamas Difusivas de Metano, Metanol e Etanol*. 106 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- [101] TARRAZO, E. F. et al. A simple one-step chemistry model for partially pre-mixed hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame*, v. 143, p. 32–38, 2006.
- [102] LIBBY, P. A.; WILLIAMS, F. A. Turbulent flows involving chemical reactions. *Annual Review of Fluid Mechanics*, n. 8, p. 351–376, 1976.
- [103] BENSON, S. W. Mathematical characterization of simple kinetic systems. In: \_\_\_\_\_. *The Foundations of Chemical Kinetics*. USA: McGraw-Hill Book Company, Inc, 1960. cap. 2, p. 10–25.
- [104] SCHMIDT, L. D. Reaction rates, the batch reactor, and the real world. In: \_\_\_\_\_. *The Engineering of Chemical Reactions*. 2nd. ed. USA: Oxford University Press, 1998. cap. 2, p. 21–80.

- [105] LI, J. et al. Chemical kinetics of ethanol oxidation. In: *5th US Combustion Meeting*. San Diego, USA: [s.n.], 2007.
- [106] NORTON, T. S.; DRYER, F. L. An experimental and modeling study of ethanol oxidation kinetics in an atmospheric pressure flow reactor. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 24, p. 319–344, 1992.
- [107] SCHANZENBÄCHER, J.; TAYLOR, J. D.; TESTER, J. W. Ethanol oxidation and hydrolysis rates in supercritical water. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 22, p. 139–147, 2002.
- [108] LINDSTEDT, R. P.; MEYER, M. P. A dimensionally reduced reaction mechanism for methanol oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 29, p. 1395–1402, 2002.
- [109] LORENZZETTI, G. S.; VAZ, F. A.; BORTOLI, A. L. D. Development of reduced reaction mechanisms for hydrogen and methanol diffusion flames. *Mathematical and Computer Modelling*, v. 57, p. 2316–2324, 2013.
- [110] VERMA, S. S. Low temperature oxidation of ethanol. *Indian Journal of Chemical Technology*, v. 11, p. 410–422, 2004.
- [111] ANDREIS, G. S. L.; VAZ, F. A.; BORTOLI, A. L. D. Bioethanol combustion based on a reduced kinetic mechanism. *Journal of Mathematical Chemistry*, DOI: 10.1007/s10910-013-0166-3, 2013.
- [112] TURNS, S. R. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. 2nd. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2000.
- [113] BYKOV, V.; MAAS, U. Reaction-diffusion manifolds and global quasi-linearization: Two complementary methods for mechanism reduction. *The Open Thermodynamics Journal*, v. 4, p. 92–100, 2010.

- [114] BYKOV, V.; MAAS, U. Problem adapted reduced models based on reaction diffusion manifolds (REDIMs). *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 32, p. 561–568, 2009.
- [115] MAAS, U.; BYKOV, V. The extension of the reaction/diffusion manifolds concept to systems with detailed transport models. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 33, p. 1253–1259, 2011.
- [116] PITSCHE, H. Improved pollutant predictions in large-eddy simulations of turbulent nonpremixed combustion by considering scalar dissipation rate fluctuations. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 29, p. 1971–1978, 2002.
- [117] FORTUNA, A. O. *Técnicas Computacionais para Dinâmica de fluidos*. São Paulo: Edusp, 2000.
- [118] MALISKA, C. R. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. Rio de Janeiro: LTC, 1995.
- [119] TANNEHILL, J. C.; ANDERSON, D. A.; PLETCHER, R. H. *Mechanics and Heat Transfer*. 2nd. ed. Washington: Taylor & Francis, 1997.
- [120] STRIKWERDA, J. C. *Finite Difference Schemes and Partial Differential Equations*. 2nd. ed. USA: Siam, 2004.
- [121] PATANKAR, S. V. *Numerical heat transfer and fluid flow*. 1st. ed. New York: McGraw-Hill, 1980.
- [122] PINA, H. *Métodos Numéricos*. Lisboa: McGraw-Hill, 1995.
- [123] BORTOLI, A. L. de. *Introdução à Dinâmica de Fluidos Computacional*. Porto Alegre: Editora da Universidade - UFRGS, 2000.
- [124] BUTCHER, J. C. *Numerical Methods for Ordinary Differential Equations*. England: John Wiley & Sons, 2003.

- 
- [125] PETZOLD, L. R. A Description of DASSL: A Differential/Algebraic System Solver. *Scientific Computing*, p. 65–68, 1983.
- [126] MAZZIA, F.; MAGHERINI, C. A Differential/Algebraic System Solver. 1996. Disponível em: <<http://www.dm.uniba.it/testset/problems/pollu.php>>.

## Apêndice A MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL

O mecanismo de oxidação do etanol é listado na Tabela A.1 e consiste de 56 espécies e 372 reações reversíveis. A eficiência do elemento M e as correções da pressão são necessárias para a dissociação, a recombinação, e a adição de reações. As velocidades específicas destas reações são obtidas através das formas de *Troe* ou *Lindemann-Hinshelwood* [4]. A velocidade específica  $\dot{k}$  de cada reação elementar é obtida através da relação

$$\dot{k} = \dot{A}T^\beta \exp(-E/RT), \quad (\text{A.1})$$

onde  $\dot{A}$  é um termo de frequência,  $T$  a temperatura,  $\beta$  o expoente da temperatura,  $E$  a energia de ativação e  $R$  a constante universal dos gases ideais ( $R = 1,98 \text{ cal/mol} \cdot K$ ). As unidades adotadas são  $\text{mol}$ ,  $\text{cm}^3$ ,  $s$ ,  $K$  e  $\text{cal/mol}$ .

Tabela A.1: *Mecanismo de oxidação para chamas de Etanol/Ar [4].*

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
Submecanismo Hidrogênio/Oxigênio				
1	$OH + H_2 = H + H_2O$	2,14E+08	1,52	3449
2	$O + OH = O_2 + H$	2,02E+14	-0,4	0
3	$O + H_2 = OH + H$	5,06E+04	2,67	6290
4	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)^\alpha$	4,52E+13	0,0	0
	Limite a baixa pressão	1,05E+19	-1,257	0
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 0$ , $H_2 = 0$ , $N_2 = 0$ , $CH_4 = 10$ , $CO_2 = 3,8$ e $CO = 1,9$			
5	$OH + H_2O = H_2O + O_2$	2,13E+28	-4,827	3500
6	$H + HO_2 = OH + OH$	1,50E+14	0	1000
7	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	6,63E+13	0	2126
8	$H + HO_2 = O + H_2O$	3,01E+13	0	1721
9	$O + HO_2 = O_2 + OH$	3,25E+13	0	0
10	$2OH = O + H_2O$	3,57E+04	2,4	-2112
11	$H + H + M = H_2 + M$	1,00E+18	-1	0
	Eficiência do elemento M:			

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
	$H_2O = 0, H_2 = 0$			
12	$H + OH + M = H_2O + M$ Eficiência do elemento M: $H_2O = 6,4$	2,21E+22	-2	0
13	$H + O + M = OH + M$ Eficiência do elemento M: $H_2O = 6,4$	4,71E+18	-1	0
14	$O + O + M = O_2 + M$	1,89E+13	0	-1788
15	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	4,20E+14	0	11982
16	$OH + OH(+M) = H_2O_2(+M)^\gamma$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de Troe: a=0,47, $T^*=2000, T^{**}=1,00E+, T^{***}=100$	1,24E+14	-0,37	0
		3,04E+30	-4,63	2049
17	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	1,98E+06	2	2435
18	$H_2O_2 + H = OH + H_2O$	3,07E+13	0	4217
19	$H_2O_2 + O = OH + HO_2$	9,55E+06	2	3970
20	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$ Submecanismo do Hidrocarboneto $C_1$	2,40E+00	4,042	-2162
21	$CH_3 + CH_3(+M) = C_2H_6(+M)$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de Troe: a=0,405, $T^*=69,6, T^{**}=1,00E+15, T^{***}=1120$ Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$	9,22E+16	-1,174	636
		1,14E+36	-5,246	1705
22	$CH_3 + H(+M) = CH_4(+M)$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de Troe: a=0, $T^*=1,00E-15, T^{**}=40, T^{***}=1,00E-15$ Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$	2,14E+15	-0,4	0
		3,31E+30	-4	2108
23	$CH_4 + H = CH_3 + H_2$	2,20E+04	3	8750
24	$CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$	4,19E+06	2	2547
25	$CH_4 + O = CH_3 + OH$	6,92E+08	1,56	8485
26	$CH_4 + HO_2 = CH_3 + H_2O_2$	1,12E+13	0	24640
27	$CH_3 + HO_2 = CH_3O + OH$	7,00E+12	0	0
28	$CH_3 + HO_2 = CH_4 + O_2$	3,00E+12	0	0
29	$CH_3 + O = CH_2O + H$	8,00E+13	0	0
30	$CH_3 + O_2 = CH_3O + O$	1,45E+13	0	29209
31	$CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$	2,51E+11	0	14640
32	$CH_3O + H = CH_3 + OH$	1,00E+13	0	0
33	$CH_2OH + H = CH_3 + OH$	1,00E+13	0	0
34	$CH_3 + OH = CH_2(s) + H_2O$	2,00E+13	0	550
35	$CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$	3,00E+06	2	2500

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
36	$CH_3 + OH = HCH + H_2$	1,00E+13	0	-415
37	$CH_3 + H = CH_2 + H_2$	9,00E+13	0	15100
38	$CH_3 + M = CH + H_2 + M$	6,90E+14	0	82469
39	$CH_3 + M = CH_2 + H + M$	1,90E+16	0	91411
40	$CH_3 + OH(+M) = CH_3OH(+M)$	8,70E+13	0,1	0
	Limite a baixa pressão	5,75E+41	-7,4	626
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : a=0,025, T*=8000, T**=3000, T***=1,00E-15			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
41	$CH_3OH(+M) = CH_2(s) + H_2O(+M)$	2,84E+10	1	83871
	Limite a baixa pressão	1,78E+49	-8,81	93369
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : a=0,9, T*=980, T**=5100, T***=740			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
42	$CH_3OH(+M) = HCOH + H_2(+M)$	4,20E+09	1,12	85604
	Limite a baixa pressão	5,02E+47	-8,4	94823
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : a=0,9, T*=915, T**=4615, T***=615			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
43	$CH_3OH(+M) = CH_2O + H_2(+M)$	2,03E+09	1	91443
	Limite a baixa pressão	9,78E+47	-8,4	101761
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : a=0,9, T*=1125, T**=5700, T***=825			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
44	$CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$	2,61E+05	2,182	-1344
45	$CH_3OH + OH = CH_3O + H_2O$	2,62E+06	2,056	916
46	$CH_3OH + O = CH_2OH + OH$	3,88E+05	2,5	3080
47	$CH_3OH + H = CH_2OH + H_2$	1,70E+07	2,1	4868
48	$CH_3OH + H = CH_3O + H_2$	4,24E+06	2,1	4868
49	$CH_3OH + CH_3 = CH_2OH + CH_4$	3,19E+01	3,17	7171
50	$CH_3OH + CH_3 = CH_3O + CH_4$	1,45E+01	3,1	6935
51	$CH_3OH + HO_2 = CH_2OH + H_2O_2$	9,64E+10	0	12578
52	$CH_2O + H(+M) = CH_3O(+M)$	5,40E+11	0,454	2600
	Limite a baixa pressão	1,50E+30	-4,8	5560
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : a=0,758, T*=1555, T**=4200, T***=94			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5$			
53	$CH_2O + H(+M) = CH_2OH(+M)$	5,40E+11	0,454	3600

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
	Limite a baixa pressão	9,10E+31	-4,82	6530
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : $a=0,719$ , $T^*=1291$ , $T^{**}=4160$ , $T^{***}=103$			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$			
54	$CH_3O + CH_3 = CH_2O + CH_4$	1,20E+13	0	0
55	$CH_3O + H = CH_2O + H_2$	2,00E+13	0	0
56	$CH_2OH + H = CH_2O + H_2$	2,00E+13	0	0
57	$CH_3O + OH = CH_2O + H_2O$	1,00E+13	0	0
58	$CH_2OH + OH = CH_2O + H_2O$	1,00E+13	0	0
59	$CH_3O + O = CH_2O + OH$	1,00E+13	0	0
60	$CH_2OH + O = CH_2O + OH$	1,00E+13	0	0
61	$CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$	6,30E+10	0	2600
62	$CH_2OH + O_2 = CH_2O + HO_2$	1,57E+15	-1	0
63	$HCOH + OH = HCO + H_2O$	2,00E+13	0	0
64	$HCOH + H = CH_2O + H$	2,00E+14	0	0
65	$HCOH + O = CO + OH + H$	8,00E+13	0	0
66	$HCOH + O_2 = CO + OH + OH$	1,00E+13	0	0
67	$HCOH + O_2 = CO_2 + H_2O$	1,00E+13	0	0
68	$HCOH = CH_2O$	2,10E+19	-3,07	31700
69	$CH_2 + H = CH + H_2$	1,00E+18	-1,56	0
70	$CH_2 + OH = CH + H_2O$	1,13E+07	2	3000
71	$CH_2 + OH = CH_2O + H$	2,50E+13	0	0
72	$CH_2 + CO_2 = CH_2O + CO$	1,10E+11	0	1000
73	$CH_2 + O = CO + H + H$	5,00E+13	0	0
74	$CH_2 + O = CO + H_2$	3,00E+13	0	0
75	$CH_2 + O_2 = CH_2O + O$	3,29E+21	-3,3	2868
76	$CH_2 + O_2 = CO_2 + H + H$	3,29E+21	-3,3	2868
77	$CH_2 + O_2 = CO_2 + H_2$	1,01E+21	-3,3	1508
78	$CH_2 + O_2 = CO + H_2O$	7,28E+19	-2,54	1809
79	$CH_2 + O_2 = HCO + OH$	1,29E+20	-3,3	284
80	$CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$	4,00E+13	0	0
81	$CH_2 + CH_2 = C_2H_2 + H + H$	4,00E+13	0	0
82	$CH_2 + HCCO = C_2H_3 + CO$	3,00E+13	0	0
83	$CH_2 + C_2H_2 = H_2CCCH + H$	1,20E+13	0	6600
84	$CH_2(s) + M = CH_2 + M$	1,00E+13	0	0
	Eficiência do elemento M: $H = 12$ , $C_2H_2 = 4$ , $H_2O = 3$			
85	$CH_2(s) + CH_4 = CH_3 + CH_3$	4,00E+13	0	0
86	$CH_2(s) + C_2H_6 = CH_3 + C_2H_5$	1,20E+14	0	0
87	$CH_2(s) + O_2 = CO + OH + H$	7,00E+13	0	0
88	$CH_2(s) + H_2 = CH_3 + H$	7,00E+13	0	0
89	$CH_2(s) + C_2H_2 = H_2CCCH + H$	1,50E+14	0	0

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
90	$CH_2(s) + C_2H_4 = AC_3H_5 + H$	1,30E+14	0	0
91	$CH_2(s) + O = CO + H + H$	3,00E+13	0	0
92	$CH_2(s) + OH = CH_2O + H$	3,00E+13	0	0
93	$CH_2(s) + H = CH + H_2$	3,00E+13	0	0
94	$CH_2(s) + CO_2 = CH_2O + CO$	3,00E+12	0	0
95	$CH_2(s) + CH_3 = C_2H_4 + H$	2,00E+13	0	0
96	$CH_2(s) + CH_2CO = C_2H_4 + CO$	1,60E+14	0	0
97	$CH + O_2 = HCO + O$	3,30E+13	0	0
98	$CH + O = CO + H$	5,70E+13	0	0
99	$CH + OH = HCO + H$	3,00E+13	0	0
100	$CH + CO_2 = HCO + CO$	3,40E+12	0	690
101	$CH + H_2O = CH_2O + H$	1,17E+15	-0,75	0
102	$CH + CH_2O = CH_2CO + H$	9,46E+13	0	-515
104	$CH + CH_2 = C_2H_2 + H$	4,00E+13	0	0
105	$CH + CH_3 = C_2H_3 + H$	3,00E+13	0	0
106	$CH + CH_4 = C_2H_4 + H$	6,00E+13	0	0
107	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$	3,43E+09	1,18	-447
108	$CH_2O + H = HCO + H_2$	2,19E+08	1,77	3000
109	$CH_2O + M = HCO + H + M$	3,31E+16	0	81000
110	$CH_2O + O = HCO + OH$	1,80E+13	0	3080
111	$HCO + O_2 = HO_2 + CO$	7,58E+12	0	410
112	$HCO + M = H + CO + M$	1,86E+17	-1	17000
Eficiência do elemento M:				
$H_2O = 5, H_2 = 1,87, CO_2 = 3,$				
$CO = 1,87, CH_4 = 2,81$				
113	$HCO + OH = H_2O + CO$	1,00E+14	0	0
114	$HCO + H = CO + H_2$	1,19E+13	0,25	0
115	$HCO + O = CO + OH$	3,00E+13	0	0
116	$HCO + O = CO_2 + H$	3,00E+13	0	0
117	$HCOOH + M = CO + H_2O + M$	2,09E+14	0	40400
118	$HCOOH + M = CO_2 + H_2 + M$	1,35E+15	0	60600
119	$HCOOH + OH = CO_2 + H_2O + H$	2,62E+06	2,056	916
120	$HCOOH + OH = CO + H_2O + OH$	1,85E+07	1,5	-962
121	$HCOOH + H = CO_2 + H_2 + H$	4,24E+06	2,1	4868
122	$HCOOH + H = CO + H_2 + OH$	6,06E+13	-0,35	2988
123	$HCOOH + CH_3 = CH_4 + CO + OH$	3,90E-07	5,8	2200
124	$HCOOH + HO_2 = CO + H_2O_2 + OH$	2,40E+19	-2,2	14030
125	$HCOOH + O = CO + OH + OH$	1,77E+18	-1,9	2975
126	$CO + OH = CO_2 + H$	9,42E+03	2,25	-2351
127	$CO + O + M = CO_2 + M$	6,17E+14	0	3000
128	$CO + O_2 = CO_2 + O$	2,53E+12	0	47688
129	$CO + HO_2 = CO_2 + OH$	5,80E+13	0	22934

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
130	Submecanismo do Hidrocarboneto $C_2$ $C_2H_5OH(+M) = CH_2OH + CH_3(+M)$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : $a=0,5$ , $T^*=890$ , $T^{**}=4600$ , $T^{***}=200$ Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$ , $H_2 = 2$ , $CO_2 = 3$ , $CO = 2$	5,94E+23 2,88E+85	-1,68 -18,9	91163 109914
131	$C_2H_5OH(+M) = C_2H_5 + OH(+M)$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : $a=0,5$ , $T^*=900$ , $T^{**}=5000$ , $T^{***}=300$ Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$ , $H_2 = 2$ , $CO_2 = 3$ , $CO = 2$	1,25E+23 3,25E+85	-1,54 -18,81	96005 114930
132	$C_2H_5OH(+M) = C_2H_4 + H_2O(+M)$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : $a=0,7$ , $T^*=800$ , $T^{**}=3800$ , $T^{***}=350$ Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$	2,79E+13 2,57E+83	0,09 -18,85	66136 86452
133	$C_2H_5OH(+M) = CH_3HCO + H_2(+M)$ Limite a baixa pressão Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : $a=0,9$ , $T^*=1100$ , $T^{**}=3500$ , $T^{***}=900$ Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$	7,24E+11 4,46E+87	0,095 -19,42	91007 115586
134	$C_2H_5OH + OH = C_2H_4OH + H_2O$	1,74E+11	0,27	600
135	$C_2H_5OH + OH = CH_3CHOH + H_2O$	4,64E+11	0,15	0
136	$C_2H_5OH + OH = CH_3CH_2O + H_2O$	7,46E+11	0,3	1634
137	$C_2H_5OH + H = C_2H_4OH + H_2$	1,23E+07	1,8	5098
138	$C_2H_5OH + H = CH_3CHOH + H_2$	2,58E+07	1,65	2827
139	$C_2H_5OH + H = CH_3CH_2O + H_2$	1,50E+07	1,6	3038
140	$C_2H_5OH + O = C_2H_4OH + H_2O$	9,41E+07	1,7	5459
141	$C_2H_5OH + O = CH_3CHOH + H_2O$	1,88E+07	1,85	1824
142	$C_2H_5OH + O = CH_3CH_2O + H_2O$	1,58E+07	2	4448
143	$C_2H_5OH + CH_3 = C_2H_4OH + CH_4$	2,19E+02	3,18	9622
144	$C_2H_5OH + CH_3 = CH_3CHOH + CH_4$	7,28E+02	2,99	7948
145	$C_2H_5OH + CH_3 = CH_3CH_2O + CH_4$	1,45E+02	2,99	7649
146	$C_2H_5OH + HO_2 = C_2H_4OH + H_2O_2$	1,23E+04	2,55	15750
147	$C_2H_5OH + HO_2 = CH_3CHOH + H_2O_2$	8,20E+03	2,55	10750
148	$C_2H_5OH + HO_2 = CH_3CH_2O + H_2O_2$	2,50E+12	0	24000
149	$CH_3CH_2O + M = CH_3HCO + H + M$	1,16E+35	-5,89	25274
150	$CH_3CH_2O + M = CH_3 + CH_2O + M$	1,35E+38	-6,96	23800
151	$CH_3CH_2O + CO = C_2H_5 + CO_2$	4,68E+02	3,16	5380

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
152	$CH_3CH_2O + O_2 = CH_3HCO + HO_2$	4,00E+10	0	1100
153	$CH_3CH_2O + H = CH_3 + CH_2OH$	3,00E+13	0	0
154	$CH_3CH_2O + H = C_2H_4 + H_2O$	3,00E+13	0	0
155	$CH_3CH_2O + OH = CH_3HCO + H_2O$	1,00E+13	0	0
156	$CH_3CHOH + O_2 = CH_3HCO + HO_2$	4,82E+14	0	5017
157	$CH_3CHOH + CH_3 = C_3H_6 + H_2O$	2,00E+13	0	0
158	$CH_3CHOH + O = CH_3HCO + OH$	1,00E+14	0	0
159	$CH_3CHOH + H = CH_3 + CH_2OH$	3,00E+13	0	0
160	$CH_3CHOH + H = C_2H_4 + H_2O$	3,00E+13	0	0
161	$CH_3CHOH + HO_2 = CH_3HCO + OH + OH$	4,00E+13	0	0
162	$CH_3CHOH + OH = CH_3HCO + H_2O$	5,00E+12	0	0
163	$CH_3CHOH + M = CH_3HCO + H + M$	1,00E+14	0	25000
164	$CH_3HCO + OH = CH_3CO + H_2O$	9,24E+06	1,5	-962
165	$CH_3HCO + OH = CH_2HCO + H_2O$	1,72E+05	2,4	815
166	$CH_3HCO + OH = CH_3 + HCOOH$	3,00E+15	-1,076	0
167	$CH_3HCO + O = CH_3CO + OH$	1,77E+18	-1,9	2975
168	$CH_3HCO + O = CH_2HCO + OH$	3,72E+13	-0,2	3556
169	$CH_3HCO + H = CH_3CO + H_2$	4,66E+13	-0,35	2988
170	$CH_3HCO + H = CH_2HCO + H_2$	1,85E+12	0,4	5359
171	$CH_3HCO + CH_3 = CH_3CO + CH_4$	3,90E-07	5,8	2200
172	$CH_3HCO + CH_3 = CH_2HCO + CH_4$	2,45E+01	3,15	5727
173	$CH_3HCO + HO_2 = CH_3CO + H_2O_2$	2,40E+19	-2,2	14030
174	$CH_3HCO + HO_2 = CH_2HCO + H_2O_2$	2,32E+11	0,4	14864
175	$CH_3HCO + O_2 = CH_3CO + HO_2$	1,00E+14	0	42200
176	$CH_2HCO + H = CH_3 + HCO$	5,00E+13	0	0
177	$CH_2HCO + H = CH_2CO + H_2$	2,00E+13	0	0
178	$CH_2HCO + O = CH_2O + HCO$	1,00E+14	0	0
179	$CH_2HCO + OH = CH_2CO + H_2O$	3,00E+13	0	0
180	$CH_2HCO + O_2 = CH_2O + CO + OH$	3,00E+10	0	0
181	$CH_2CHO + CH_3 = C_2H_5 + CO + H$	4,90E+14	-0,5	0
182	$CH_2CHO + HO_2 = CH_2O + HCO + OH$	7,00E+12	0	0
183	$CH_2CHO + HO_2 = CH_3HCO + O_2$	3,00E+12	0	0
184	$CH_2HCO = CH_3 + CO$	1,17E+43	-9,83	43756
185	$CH_2HCO = CH_2CO + H$	1,81E+43	-9,61	45868
186	$C_2H_6 + CH_3 = C_2H_5 + CH_4$	5,50E-01	4	8300
187	$C_2H_6 + H = C_2H_5 + H_2$	5,40E+02	3,5	5210
188	$C_2H_6 + O = C_2H_5 + OH$	3,00E+07	2	5115
189	$C_2H_6 + OH = C_2H_5 + H_2O$	7,23E+06	2	864
190	$C_2H_5 + H = C_2H_4 + H_2$	1,25E+14	0	8000
191	$C_2H_5 + H = CH_3 + CH_3$	3,00E+13	0	0
192	$C_2H_5 + H = C_2H_6$	3,00E+13	0	0
193	$C_2H_5 + OH = C_2H_4 + H_2O$	4,00E+13	0	0
194	$C_2H_5 + O = CH_3 + CH_2O$	1,00E+14	0	0

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
195	$C_2H_5 + HO_2 = C_2H_6 + O_2$	3,00E+12	0	0
196	$C_2H_5 + HO_2 = CH_3 + CH_2O + OH$	3,00E+13	0	0
197	$C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + HO_2$	2,89E+28	-5,4	7585
198	$C_2H_5 + O_2 = CH_3HCO + OH$	4,90E+11	-0,48	8357
199	$C_2H_4 + OH = C_2H_4OH$	1,29E+12	0	-817
200	$C_2H_4OH + O_2 = HOC_2H_4O_2$	1,00E+12	0	-1100
201	$HOC_2H_4O_2 = CH_2O + CH_2O + OH$	6,00E+10	0	24500
202	$C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$	3,36E-07	6	1692
203	$C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$	2,02E+13	0	5936
204	$C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$	1,02E+07	1,88	179
205	$C_2H_4 + O = CH_2HCO + H$	3,39E+06	1,88	179
206	$C_2H_4 + CH_3 = C_2H_3 + CH_4$	6,62E+00	3,7	9500
207	$C_2H_4 + H(+M) = C_2H_5(+M)$	1,08E+12	0,454	1822
	Limite a baixa pressão	1,11E+34	-5	4448
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : a=1, T*=95, T**=200, T***=1,00E-15			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
208	$C_2H_4(+M) = C_2H_2 + H_2(+M)$	1,80E+14	0	87000
	Limite a baixa pressão	1,50E+15	0	55443
209	$C_2H_3 + H(+M) = C_2H_4(+M)$	6,10E+12	0,27	280
	Limite a baixa pressão	9,80E+29	-3,86	3320
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : a=0,782, T*=2663, T**=6095, T***=208			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$			
210	$C_2H_3 + H = C_2H_2 + H_2$	9,00E+13	0	0
211	$C_2H_3 + O = CH_2CO + H$	3,00E+13	0	0
212	$C_2H_3 + O_2 = CH_2O + HCO$	1,70E+29	-5,312	6500
213	$C_2H_3 + O_2 = CH_2HCO + O$	5,50E+14	-0,611	5260
214	$C_2H_3 + O_2 = C_2H_2 + HO_2$	2,12E-06	6	9484
215	$C_2H_3 + OH = C_2H_2 + H_2O$	2,00E+13	0	0
216	$C_2H_3 + C_2H = C_2H_2 + C_2H_2$	3,00E+13	0	0
217	$C_2H_3 + CH = CH_2 + C_2H_2$	5,00E+13	0	0
218	$C_2H_3 + CH_3 = CH_2CHCH_2 + H$	4,73E+02	3,7	5677
219	$C_2H_3 + CH_3 = C_3H_6$	4,46E+56	-13	13865
220	$C_2H_3 + CH_3 = C_2H_2 + CH_4$	2,00E+13	0	0
221	$C_2H_2 + OH = C_2H + H_2O$	3,37E+07	2	14000
222	$C_2H_2 + OH = HCCOH + H$	5,04E+05	2,3	13500
223	$C_2H_2 + OH = CH_2CO + H$	2,18E-04	4,5	-1000
224	$C_2H_2 + OH = CH_3 + CO$	4,83E-04	4	-2000
225	$HCCOH + H = CH_2CO + H$	1,00E+13	0	0
226	$C_2H_2 + O = CH_2 + CO$	6,12E+06	2	1900

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
227	$C_2H_2 + O = HCCO + H$	1,43E+07	2	1900
228	$C_2H_2 + O = C_2H + OH$	3,16E+15	-0,6	15000
229	$C_2H_2 + CH_3 = C_2H + CH_4$	1,81E+11	0	17289
230	$C_2H_2 + O_2 = HCCO + OH$	4,00E+07	1,5	30100
231	$C_2H_2 + M = C_2H + H + M$	4,20E+16	0	107000
232	$C_2H_2 + H(+M) = C_2H_3(+M)$	3,11E+11	0,58	2589
	Limite a baixa pressão	2,25E+40	-7,269	6577
	Parâmetros da forma de Troe: a=1, T*=675, T**=1,00E+15, T***=1,00E-15 Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
233	$CHOCHO(+M) = CH_2O + CO(+M)$	4,27E+12	0	50600
	Limite a baixa pressão	8,91E+16	0	49200
234	$CHOCHO = CO + CO + H_2$	4,07E+42	-8,5	69278
235	$CHOCHO + OH = HCO + CO + H_2O$	1,00E+13	0	0
236	$CHOCHO + O = HCO + CO + OH$	7,24E+12	0	1970
237	$CHOCHO + H = CH_2O + HCO$	1,00E+12	0	0
238	$CHOCHO + HO_2 = HCO + CO + H_2O_2$	1,70E+12	0	107000
239	$CHOCHO + CH_3 = HCO + CO + CH_4$	1,74E+12	0	8440
240	$CHOCHO + O_2 = HCO + CO + HO_2$	1,00E+14	0	37000
241	$CH_3CO(+M) = CH_3 + CO(+M)$	3,00E+12	0	16722
	Limite a baixa pressão	1,20E+15	0	12518
242	$CH_2CO + O = CO_2 + CH_2$	1,75E+12	0	1350
243	$CH_2CO + H = CH_3 + CO$	2,71E+04	2,75	714
244	$CH_2CO + H = HCCO + H_2$	2,00E+14	0	8000
245	$CH_2CO + O = HCCO + OH$	1,00E+13	0	8000
246	$CH_2CO + OH = HCCO + H_2O$	1,00E+13	0	2000
247	$CH_2CO + OH = CH_2OH + CO$	3,73E+12	0	-1013
248	$CH_2CO(+M) = CH_2 + CO(+M)$	3,00E+14	0	70980
	Limite a baixa pressão	3,60E+15	0	59270
249	$C_2H + H_2 = C_2H_2 + H$	4,09E+05	2,39	864,3
250	$C_2H + O = CH + CO$	5,00E+13	0	0
251	$C_2H + OH = HCCO + H$	2,00E+13	0	0
252	$C_2H + O_2 = CO + CO + H$	9,04E+12	0	-457
253	$HCCO + C_2H_2 = H_2CCCH + CO$	1,00E+11	0	3000
254	$HCCO + H = CH_2(S) + CO$	1,00E+14	0	0
255	$HCCO + O = H + CO + CO$	8,00E+13	0	0
256	$HCCO + O = CH + CO_2$	2,95E+13	0	1113
257	$HCCO + O_2 = HCO + CO + H$	2,50E+08	1	0
258	$HCCO + O_2 = CO_2 + HCO$	2,40E+11	0	-854
259	$HCCO + CH = C_2H_2 + CO$	5,00E+13	0	0
260	$HCCO + HCCO = C_2H_2 + CO + CO$	1,00E+13	0	0
261	$HCCO + OH = C_2O + H_2O$	3,00E+13	0	0

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
262	$C_2O + H = CH + CO$	1,00E+13	0	0
263	$C_2O + O = CO + CO$	5,00E+13	0	0
264	$C_2O + OH = CO + CO + H$	2,00E+13	0	0
265	$C_2O + O_2 = CO + CO + O$	2,00E+13	0	0
	Submecanismo do Hidrocarboneto $C_3$			
266	$C_3H_8(+M) = C_2H_5 + CH_3(+M)$	7,90E+22	-1,8	88629
	Limite a baixa pressão	7,24E+27	-2,88	67448
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : a=1, T*=1500, T**=1,00E+15, T***=1,00E-15			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
267	$C_3H_8 + HO_2 = CH_2CH_2CH_3 + H_2O_2$	4,76E+04	2,55	16492
268	$C_3H_8 + HO_2 = CH_3CHCH_3 + H_2O_2$	9,64E+03	2,6	13909
269	$C_3H_8 + OH = CH_2CH_2CH_3 + H_2O$	3,16E+07	1,8	934
270	$C_3H_8 + OH = CH_3CHCH_3 + H_2O$	7,08E+06	1,9	-159
271	$C_3H_8 + O = CH_2CH_2CH_3 + OH$	3,73E+06	2,4	5504
272	$C_3H_8 + O = CH_3CHCH_3 + OH$	5,48E+05	2,5	3139
273	$C_3H_8 + H = CH_3CHCH_3 + H_2$	1,30E+06	2,4	4471
274	$C_3H_8 + H = CH_2CH_2CH_3 + H_2$	1,33E+06	2,54	6756
275	$C_3H_8 + CH_3 = CH_2CH_2CH_3 + CH_4$	9,04E-01	3,65	7153
276	$C_3H_8 + CH_3 = CH_3CHCH_3 + CH_4$	1,51E+00	3,46	5480
277	$C_3H_8 + C_2H_3 = CH_3CHCH_3 + C_2H_4$	1,00E+03	3,1	8830
278	$C_3H_8 + C_2H_3 = CH_2CH_2CH_3 + C_2H_4$	6,00E+02	3,3	10500
279	$C_3H_8 + C_2H_5 = CH_3CHCH_3 + C_2H_6$	1,51E+00	3,46	7470
280	$C_3H_8 + C_2H_5 = CH_2CH_2CH_3 + C_2H_6$	9,03E-01	3,65	9140
281	$C_3H_8 + CH_2CHCH_2 = C_3H_6 + CH_2CH_2CH_3$	2,35E+02	3,3	19842
282	$C_3H_8 + CH_2CHCH_2 = C_3H_6 + CH_3CHCH_3$	7,83E+01	3,3	18169
283	$CH_2CH_2CH_3(+M) = C_2H_4 + CH_3(+M)$	1,23E+13	-0,1	30202
	Limite a baixa pressão	5,49E+49	-10	35766
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : a=2,17, T*=251, T**=1185, T***=1,00E-15			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
284	$C_3H_6 + H(+M) = CH_3CHCH_3(+M)$	5,70E+09	1,16	874
	Limite a baixa pressão	1,64E+54	-11,1	9364
	Parâmetros da forma de <i>Troe</i> : a=1, T*=260, T**=3000, T***=1,00E-15			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
285	$CH_2CH_2CH_3 + O_2 = C_3H_6 + H_2O_2$	1,88E+20	-2,69	7109
286	$CH_3CHCH_3 + O_2 = C_3H_6 + H_2O_2$	3,83E+26	-4,44	7724
287	$CH_3CHCH_3 + H = C_2H_5 + CH_3$	5,00E+13	0	0
288	$CH_2CH_2CH_3 + H = C_2H_5 + CH_3$	1,00E+14	0	0

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
289	$CH_2CH_2CH_3 + HO_2 = C_3H_8 + O_2$	3,00E+12	0	0
290	$CH_3CHCH_3 + HO_2 = C_3H_8 + O_2$	3,00E+12	0	0
291	$HCCHCH_3 + H = C_3H_6$	1,00E+14	0	0
292	$CH_2CCH_3 + H = C_3H_6$	1,00E+14	0	0
293	$C_3H_6 = C_2H_2 + CH_4$	2,50E+12	0	70000
294	$C_3H_6 = H_2CCCH_2 + H_2$	3,00E+13	0	80000
295	$C_3H_6 + HO_2 = CH_2CHCH_2 + H_2O_2$	9,64E+03	2,6	13910
296	$C_3H_6 + OH = CH_2CHCH_2 + H_2O$	3,12E+06	2	-298
297	$C_3H_6 + OH = CH_2CCH_3 + H_2O$	1,11E+06	2	1451
298	$C_3H_6 + OH = HCCHCH_3 + H_2O$	2,11E+06	2	2778
299	$C_3H_6 + O = CH_3CHCO + H + H$	5,01E+07	1,76	76
300	$C_3H_6 + O = C_2H_5 + HCO$	1,58E+07	1,76	-1216
301	$C_3H_6 + O = CH_2CHCH_2 + OH$	5,24E+11	0,7	5884
302	$C_3H_6 + O = HCCHCH_3 + OH$	1,20E+11	0,7	8959
303	$C_3H_6 + O = CH_2CCH_3 + OH$	6,03E+10	0,7	7632
304	$C_3H_6 + H = C_2H_4 + CH_3$	7,23E+12	0	1302
305	$C_3H_6 + H = CH_2CHCH_2 + H_2$	1,73E+05	2,5	2492
306	$C_3H_6 + H = CH_2CCH_3 + H_2$	4,09E+05	2,5	9794
307	$C_3H_6 + H = HCCHCH_3 + H_2$	8,04E+05	2,5	12284
308	$C_3H_6 + CH_3 = CH_2CHCH_2 + CH_4$	2,22E+00	3,5	5675
309	$C_3H_6 + CH_3 = CH_2CCH_3 + CH_4$	8,43E-01	3,5	11656
310	$C_3H_6 + CH_3 = HCCHCH_3 + CH_4$	1,35E+00	3,5	12848
311	$C_3H_6 + HCO = CH_2CHCH_2 + CH_2O$	1,08E+07	1,9	17010
312	$CH_3CHCO + OH = CH_2CHCO + H_2O$	4,00E+06	2	0
313	$CH_3CHCO + O = CH_2CHCO + OH$	7,60E+08	1,5	8500
314	$CH_3CHCO + H = CH_2CHCO + H_2$	2,00E+05	2,5	2500
315	$CH_3CHCO + H = C_2H_5 + CO$	2,00E+13	0	2000
316	$CH_3CHCO + O = CH_3 + HCO + CO$	3,00E+07	2	0
317	$CH_2CHCHO + OH = CH_2CHCO + H_2O$	1,00E+13	0	0
318	$CH_2CHCHO + O = CH_2CHCO + OH$	7,24E+12	0	1970
319	$CH_2CHCHO + O = CH_2CO + HCO + H$	5,01E+07	1,76	76
320	$CH_2CHCHO + H = CH_2CHCO + H_2$	3,98E+13	0	4200
321	$CH_2CHCHO + H = C_2H_4 + HCO$	2,00E+13	0	3500
322	$CH_2CHCHO + O_2 = CH_2CHCO + HO_2$	3,00E+13	0	36000
323	$CH_2CHCO = C_2H_3 + CO$	1,00E+14	0	34000
324	$CH_2CHCO + O = C_2H_3 + CO_2$	1,00E+14	0	0
325	$CH_2CHCH_2 + O_2 = CH_2CHCHO + OH$	1,82E+13	-0,41	22859
326	$CH_2CHCH_2 + O_2 = H_2CCCH_2 + HO_2$	4,99E+15	-1,4	22428
327	$CH_2CHCH_2 + O_2 = CH_2HCO + CH_2O$	1,06E+10	0,34	12838
328	$CH_2CHCH_2 + O_2 = C_2H_2 + CH_2O + OH$	2,78E+25	-4,8	15468
329	$CH_2CHCH_2 + HO_2 = CH_2CHCH_2O + OH$	1,00E+13	0	0
330	$CH_2CHCH_2 + HO_2 = C_3H_6 + O_2$	3,00E+12	0	0
331	$CH_2CHCH_2 + OH = H_2CCCH_2 + H_2O$	1,00E+13	0	0

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
332	$CH_2CHCH_2 + H = H_2CCCH_2 + H_2$	5,00E+13	0	0
333	$CH_2CHCH_2 + H = C_3H_6$	1,88E+26	-3,6	5468
334	$CH_2CHCH_2 + O = CH_2CHCHO + H$	1,81E+14	0	0
335	$CH_2CHCH_2 + CH_3 = H_2CCCH_2 + CH_4$	3,02E+12	-0,32	-131
336	$HCCHCH_3 + O_2 = CH_3HCO + HCO$	1,09E+23	-3,29	3892
337	$HCCHCH_3 + O_2 = CH_3CHCO + H + O$	1,60E+15	-0,78	3135
338	$HCCHCH_3 + O = CH_3CHCO + H$	1,00E+14	0	0
339	$HCCHCH_3 + H = H_3CCCH + H_2$	2,00E+13	0	0
340	$HCCHCH_3 + OH = H_3CCCH + H_2O$	1,00E+13	0	0
341	$HCCHCH_3 + H = CH_2CHCH_2 + H$	1,00E+14	0	0
342	$CH_2CCH_3 + H = CH_2CHCH_2 + H$	1,00E+14	0	0
343	$CH_2CCH_3 + O_2 = CH_3CO + CH_2O$	1,09E+22	-3,29	3892
344	$CH_2CCH_3 + O = CH_2CO + CH_3$	1,00E+14	0	0
345	$CH_2CCH_3 + H = H_3CCCH + H_2$	4,00E+13	0	0
346	$CH_2CCH_3 + OH = H_3CCCH + H_2O$	2,00E+13	0	0
347	$CH_2CHCH_2O + O_2 = CH_2CHCHO + HO_2$	4,00E+10	0	1100
348	$CH_2CHCH_2O + CO = CH_2CHCH_2 + CO_2$	4,68E+02	3,16	5380
349	$CH_2CHCH_2O + H = H_2CCCH_2 + H_2O$	3,00E+13	0	0
350	$CH_2CHCHO + H(+M) = CH_2CHCH_2O(+M)$	5,40E+11	0,454	2600
	Limite a baixa pressão	1,50E+30	-4,8	5560
	Parâmetros da forma de Troe: a=0,78, T*=1555, T**=4200, T***=94			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5$			
351	$H_2CCCH_2 + H = H_2CCCH + H_2$	2,00E+07	2	5000
352	$H_2CCCH_2 + O = C_2H_4 + CO$	1,34E+07	1,88	179
353	$H_2CCCH_2 + OH = H_2CCCH + H_2O$	1,00E+07	2	1000
354	$H_2CCCH_2 + CH_3 = H_2CCCH + CH_4$	1,50E+00	3,5	5600
355	$H_2CCCH_2 = H_3CCCH$	1,48E+13	0	60401
356	$H_3CCCH + H = H_2CCCH + H_2$	2,00E+07	2	5000
357	$H_3CCCH + O = C_2H_4 + CO$	1,50E+13	0	2102
358	$H_3CCCH + OH = H_2CCCH + H_2O$	1,00E+07	2	1000
359	$H_3CCCH + CH_3 = H_2CCCH + CH_4$	1,50E+00	3,5	5600
360	$H_3CCCH + H = CH_3 + C_2H_2$	5,12E+10	1	2060
361	$H_3CCCH + H(+M) = CH_2CCH_3(+M)$	6,50E+12	0	2000
	Limite a baixa pressão	8,45E+39	-7,27	6577
362	$H_2CCCH_2 + H(+M) = CH_2CHCH_2(+M)$	1,20E+11	0,69	3007
	Limite a baixa pressão	5,56E+33	-5	4448
363	$H_2CCCH_2 + H(+M) = CH_2CCH_3(+M)$	8,49E+12	0	2000
	Limite a baixa pressão	1,11E+34	-5	4448
364	$H_2CCCH + O_2 = CH_2CO + HCO$	3,00E+10	0	2868
365	$H_2CCCH + O = CH_2O + C_2H$	1,40E+14	0	0
366	$H_2CCCH + H = C_3H_2 + H_2$	5,00E+13	0	1000

(continua)

Número	Reação	$\dot{A}$	$\beta$	E
367	$H_2CCCH + OH = C_3H_2 + H_2O$	2,00E+13	0	0
368	$H_2CCCH + H(+M) = H_2CCCH_2(+M)$	1,66E+15	-0,370	0
	Limite a baixa pressão	3,36E+45	-8,52	6293
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
	$O_2 = 2, C_2H_2 = 2$			
369	$H_2CCCH + H(+M) = H_3CCCH(+M)$	1,66E+15	-0,37	0
	Limite a baixa pressão	8,78E+45	-8,9	7974
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
	$O_2 = 2, C_2H_2 = 2$			
370	$C_3H_2 + O_2 = HCCO + CO + H$	2,00E+12	0	1000
371	$C_3H_2 + O = C_2H_2 + CO$	1,00E+14	0	0
372	$C_3H_2 + OH = C_2H_2 + HCO$	5,00E+13	0	0

$^{\alpha}$  Reação *fall-off* na forma de *Lindemann-Hinshelwood*:

$$k = k_0[M]/(1 + k_0[M]/k_{\infty}).$$

$^{\gamma}$  Reação *fall-off* na forma de *Troe*:

$$k = k_0[M]/(1 + k_0[M]/k_{\infty})F,$$

$$\log F = (1 + (\kappa/(N - d\kappa))^2)^{-1} \log F_{\text{cent}}, \quad \kappa = \log(k_0[M]/K_{\infty}) + C,$$

$$C = -0,4 - 0,67 \log F_{\text{cent}}, \quad N = 0,75 - 1,27 \log F_{\text{cent}}, \quad d = 0,14,$$

$$F_{\text{cent}} = (1 - a)\exp(-T/T^{***}) + a\exp(-T/T^*) + \exp(-T^{**}/T),$$

onde  $k_{\infty}$  é obtido da Equação (A.1) e  $k_0$  é obtido no limite a baixa pressão.