

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SOLUÇÃO ANALÍTICO-NUMÉRICA PARA CHAMAS DIFUSIVAS  
TURBULENTAS DE ETANOL COM FORMAÇÃO DE  $\text{NO}_x$ .**

**TESE DE DOUTORADO**

**FELIPE NORTE PEREIRA**

**PORTO ALEGRE, RS  
2016**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SOLUÇÃO ANALÍTICO-NUMÉRICA PARA CHAMAS DIFUSIVAS  
TURBULENTAS DE ETANOL COM FORMAÇÃO DE  $\text{NO}_x$ .**

**FELIPE NORTE PEREIRA**

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Projeto, Simulação, Controle e Otimização de Processos Químicos e Biotecnológicos

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli**

**PORTO ALEGRE, RS  
2016**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Solução analítico-numérica para chamas difusivas turbulentas de etanol com formação de NO<sub>x</sub>*, elaborada por Felipe Norte Pereira como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Andrei Bourchtein, Depto. de Matemática e Estatística, UFPEL

---

Prof. Dr. João H. Z. dos Santos, Depto. de Química Inorgânica, UFRGS

---

Prof. Dr. Rafael P. Soares, PPGEQ, UFRGS

*Grandes realizações não são feitas por impulso, mas por uma soma de pequenas realizações.*

*Vicent Van Gogh*

# Agradecimentos

Agradeço ao professor Dr. Álvaro Luiz de Bortoli pela orientação e auxílio prestados no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos meus pais pelo incentivo dado no decorrer do doutorado.

Agradeço ao meu tio Dr. Cesar Antonio Leal e a Dr<sup>a</sup> Elba Calesso Teixeira por todo apoio fornecido.

# Resumo

Os processos de conversão de energia tendem a considerar cada vez mais restrições econômicas e ambientais, tornando-se necessário o entendimento da interação entre combustão e turbulência. Esta tese tem como objetivo o desenvolvimento de soluções numéricas para chamas difusivas de metanol e etanol, sob forma de um jato turbulento considerando a formação de NO. Como resultado, obteve-se um mecanismo reduzido de 16 passos para combustão de metanol e outro de 21 passos para etanol, mediante aplicação de análise de sensibilidade para o mecanismo detalhado de Marinov (1999). Estes mecanismos reduzidos foram empregados na simulação, e os resultados foram satisfatórios quando comparados com valores encontrados na literatura. Para determinação da geração de NO na chama, empregou-se o mecanismo de Zel'dovich. Devido a cinética de formação de NO por este mecanismo ser consideravelmente mais lenta do que a taxa de oxidação do combustível principal, foi possível tratar os dois mecanismos separadamente. Os resultados obtidos para formação de NO comparam favoravelmente com dados da literatura.

**Palavras-chave:** Chamas Difusivas, Fração de Mistura, Soluções Numéricas, Etanol, Formação de NO

# Abstract

The energy conversion processes increasingly tend to consider the economical and environmental constraints, making it necessary to understand the interaction between combustion and turbulence. This thesis aims the development of numerical solutions for diffusion flames of methanol and ethanol in the form of a turbulent jet, considering the formation of NO. As a result, a reduced mechanism of 16 steps for methanol combustion and another of 21 steps for ethanol combustion was obtained by applying a sensitivity analysis to the detailed mechanism of Marinov (1999). These reduced mechanisms were used in the simulation, and the results were satisfactory when compared with data found in the literature. In order to determine the NO generation in the flame, the Zel'dovich mechanism was applied. Because the NO kinetics formation by this mechanism is considerably slower than the oxidation rate of the main fuel, it was possible to treat the two mechanisms separately. The results obtained for NO formation compare favorably with literature data.

**Key-words:** Diffusion Flames, Mixture Fraction, Numerical Solutions, Ethanol, NO formation

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Definição do Problema</b>	<b>16</b>
3.1	Escoamentos Turbulentos . . . . .	16
3.2	Escalas de Turbulência . . . . .	17
3.2.1	Escoamentos cisalhantes livres . . . . .	19
3.3	Chamas . . . . .	22
<b>4</b>	<b>Metodologia</b>	<b>26</b>
4.1	Equações governantes do escoamento . . . . .	26
4.1.1	Médias de Reynolds e Favre . . . . .	28
4.1.2	Equação da Continuidade . . . . .	29
4.1.3	Equação da Conservação da Quantidade de Movimento . . . . .	30
4.1.4	Equação de Balanço de Massa por Componente . . . . .	31
4.1.5	Equação de Energia sob Forma de Energia Cinética . . . . .	32
4.1.6	Equação de Energia sob Forma de Entalpia . . . . .	33
4.1.7	Equação de Energia sob Forma da Temperatura . . . . .	34
4.1.8	Expressões para o Tensor de Reynolds e Energia Cinética Turbulenta . . . . .	35
4.1.9	Modelos para a viscosidade turbulenta . . . . .	37
4.1.10	Modelo de Viscosidade Turbulenta Uniforme . . . . .	38
4.1.11	Modelo de Prandtl para Viscosidade Turbulenta . . . . .	39
4.1.12	Modelo $\tilde{k} - \tilde{\epsilon}$ para Viscosidade Turbulenta . . . . .	39



4.1.13	Viscosidade Turbulenta em LES . . . . .	41
4.2	Modelo adotado para o escoamento . . . . .	44
4.3	Modelo para a cinética química . . . . .	46
4.3.1	Mecanismos Reduzidos . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Procedimento de Solução</b>	<b>58</b>
5.1	Condições iniciais e de contorno . . . . .	59
5.2	Discretização das equações e métodos de integração . . . . .	62
5.2.1	Método de Rosenbrock . . . . .	65
5.2.2	Runge-Kutta-Fehlberg . . . . .	66
<b>6</b>	<b>Resultados Numéricos</b>	<b>68</b>
6.1	Resultado Numérico para Chama de Metanol . . . . .	68
6.2	Resultados Numéricos para uma Chama de Etanol . . . . .	70
<b>7</b>	<b>Conclusões e Contribuições</b>	<b>75</b>
7.1	Contribuições . . . . .	75
<b>A</b>	<b>Mecanismo Detalhado para Combustão de Hidrogênio</b>	<b>84</b>
<b>B</b>	<b>Mecanismo Detalhado para Combustão de Etanol</b>	<b>85</b>

# Lista de Figuras

2.1	Representação das camadas de desenvolvimento de um jato turbulento circular axissimétrico ao longo da coordenada axial (Adaptado de Fellouah et al. (2009)). . . . .	14
2.2	Representação das camadas de um jato turbulento circular axissimétrico ao longo da coordenada radial (Adaptado de Fellouah et al. (2009)). . . . .	14
3.1	Desenvolvimento espacial da camada de mistura (BROWN; ROSHKO, 1974). . . . .	20
3.2	Esteira turbilhonar a jusante de uma esfera (FABER, 1995). . . . .	20
3.3	Definição esquemática de um jato planar turbulento (Adaptado de Rajaratnam (1976)). . . . .	20
3.4	Representação esquemática de esteira, jato e camada de mistura planares (Adaptado de Tennekes e Lumley (1972)). . . . .	21
3.5	Representação de uma chama pré-misturada. . . . .	22
3.6	Representação de uma chama difusiva. . . . .	23
4.1	Representação esquemática de uma chama difusiva . . . . .	44
4.2	Caminho preferencial para combustão de etanol. . . . .	56
5.1	Esboço do queimador. . . . .	59
5.2	Chama Sandia D (BARLOW; FRANK, 2003). . . . .	60
5.3	Representação esquemática da malha empregada. . . . .	63
6.1	Resultados numéricos para as frações mássicas de $H_2O$ , $CO$ , $CO_2$ e $H_2$ em uma chama de metanol. . . . .	68
6.2	Resultado numérico para a temperatura da chama de metanol ao longo da fração de mistura . . . . .	69
6.3	Resultado numérico para a fração molar de $NO$ em uma chama de metanol	70

6.4	Fração molar de $\text{CO}_2$ (a), fração molar de $\text{H}_2\text{O}$ (b) e temperatura adimensional ( $T/T_\infty$ ) (c) no instante $t = 2,0$ s para uma chama difusiva de etanol . . . . .	71
6.5	Resultados numéricos para as frações molares de $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ e $\text{H}_2$ em uma chama de etanol . . . . .	72
6.6	Resultados numéricos para as frações molares de $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CO}$ , $\text{CO}_2$ e $\text{H}_2$ em uma chama de etanol . . . . .	73
6.7	Resultados numéricos para a temperatura da chama de etanol ao longo da fração de mistura . . . . .	74
6.8	Resultados numéricos para a fração molar de $\text{NO}$ em uma chama de etanol	74

# Lista de Símbolos

$C_i$	=	Concentração molar do componente $i$
$c_p$	=	Calor específico a pressão constante
$d$	=	Diâmetro do bocal de saída do jato
$D$	=	Difusividade
$h_i$	=	Entalpia do composto $i$
$Le$	=	Número de Lewis
$\dot{m}_i$	=	Taxa de formação do componente $i$
$P$	=	Pressão
$Pr$	=	Número de Prandtl
$Q$	=	Calor de reação
$q_r$	=	Taxa de calor radiativo por volume
$R$	=	Constante universal dos gases ideais
$Sc$	=	Número de Schmidt
$t$	=	Tempo
$T$	=	Temperatura
$u_0$	=	Velocidade de saída do jato pelo bocal
$\vec{v}$	=	Vetor velocidade
$W_i$	=	Fração molar do composto $i$
$x$	=	Coordenada ao longo do comprimento do jato
$X_i$	=	Fração molar do composto $i$
$Y_i$	=	Fração mássica do composto $i$
$Z$	=	Fração de mistura

# Lista de Símbolos Especiais

- $\beta$  = Coeficiente de expansão térmica
- $\lambda$  = Condutividade térmica
- $\nu$  = Viscosidade
- $\nu_t$  = Viscosidade turbulenta
- $\rho$  = Massa específica
- $\rho_0$  = Massa específica do combustível
- $\rho_\infty$  = Massa específica do oxidante
- $\nu_i$  = Coeficiente estequiométrico do componente  $i$
- $\phi$  = Razão de equivalência

# Capítulo 1

## Introdução

A combustão é utilizada pela humanidade há milhares de anos para as mais diversas finalidades, sendo que seu uso foi fundamental para o desenvolvimento da civilização humana. Atualmente, ela é usada para conversão de energia, no processamento de materiais, no acionamento de meios de transporte, no controle de poluentes, entre tantas outras aplicações (FERZIGER; PERIĆ, 2002).

No início do século XXI, cerca de 90% da energia utilizada em todo o mundo era proveniente da queima de combustíveis líquidos (álcool, gasolina e outros hidrocarbonetos), sólidos (carvão e madeira) e gasosos (gás natural, etano, propano, butano e pentano) (WARNATZ et al., 2006).

A formação de poluentes pela queima de combustíveis fósseis é um tópico muito importante atualmente. Compreendendo-se melhor os fenômenos de combustão e turbulência, pode-se tratar de maneira mais adequada a emissão de poluentes na atmosfera, a estabilidade e eficiência da queima e ruído produzido na combustão (BUCKMASTER et al., 2005).

Dois importantes poluentes gerados no processo de combustão correspondem aos óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e material particulado (fuligem).

A formação de  $\text{NO}_x$  durante a queima ocorre, principalmente, pela oxidação do nitrogênio com o ar e pela oxidação do nitrogênio com o combustível (HABIB et al., 2008). No meio ambiente, os óxidos de nitrogênio são um dos principais precursores para a formação de ozônio troposférico, que é um poluente com alto poder oxidativo, ocasionando irritação nos olhos e vias respiratórias em pessoas, além de ser muito tóxico às plantas, podendo causar danos consideráveis às espécies vegetais nativas e culturas agrícolas.

Já a fuligem é produzida a partir da combustão incompleta, ou seja, quando o oxidante não é suficiente para consumir todo o combustível. Um mecanismo detalhado para a formação de fuligem inclui a formação de espécies precursoras, criação de partículas, crescimento de sua superfície, aglomeração, e oxidação. A temperatura é um fator dominante na formação e destruição da fuligem, pois o mecanismo é relacionado a etapas de alta energia de ativação. Além da temperatura, várias outras características

físicas, tais como a taxa de fluxo do combustível, a pressão, a composição molecular do combustível, e o índice de oxigênio, também afetam a formação e destruição da fuligem (CHANG, 2004).

A extração e o consumo exagerado de combustíveis fósseis levaram a redução de parte das reservas subterrâneas de carbono. Diversos estudos tem sido desenvolvidos na busca de combustíveis que sejam renováveis, sustentáveis e que possam substituir os combustíveis fósseis. Dentro deste contexto, destacam-se os trabalhos de pesquisa que vem sendo aplicados através do uso de biocombustíveis, que possuem como principal representante o etanol (LAZARI; ABREU, 2010).

O etanol pode ser usado como combustível de veículos em três maneiras: etanol comum, etanol aditivado e etanol misturado à gasolina. O etanol comum corresponde ao álcool hidratado, e consiste em um mistura de álcool e água que apresenta de 95,1% a 96% de graduação alcoólica. O etanol aditivado é o álcool hidratado com aditivos que proporcionam melhor rendimento. Já o etanol que é misturado à gasolina corresponde ao álcool anidro, com graduação alcoólica de no mínimo 99,6%. A gasolina brasileira tem um requisito legal de conter entre 20% e 25% de álcool anidro (HORDESKI, 2008).

Diversos estudos apontam para uma redução na geração de material particulado na utilização de uma mistura de gasolina e etanol como combustível. Reading et al. (2002) reportou uma redução de 33% a 59% de materiais particulados em uma mistura com 10% de etanol (E10) frente à gasolina.

No entanto, alguns estudos apontam, para esta mistura, um aumento significativo na geração de  $\text{NO}_x$  frente à gasolina pura (CARB, 1998; KOSHLAND et al., 1998; NRC, 1999; REUTER et al., 1992; HSIEH et al., 2002). Outros, porém, apresentaram resultado sem mudança significativa ou uma pequena redução (EGEBACK et al., 2005; READING et al., 2002) ou resultados mistos dependendo da temperatura da câmara de combustão (KNAPP et al., 1998), o que indica que este ainda é um tópico em desenvolvimento.

A teoria de combustão é uma importante área da fenomenologia clássica, que contempla uma ampla gama de fenômenos naturais. Para a modelagem da combustão é necessária uma boa compreensão do processo de mistura e do processo de combustão, visto que a reação ocorre quando o combustível e o oxidante se misturam a nível molecular (PITSCH; FEDOTOV, 2001).

Esta tese tem como objetivo o desenvolvimento de soluções analítico-numéricas para uma chama difusiva de etanol, sob forma de um jato turbulento, considerando a formação de óxidos de nitrogênio em conjunto com o mecanismo simplificado de queima deste combustível.

Este trabalho dividi-se em seis capítulos:

- O Capítulo 1 salienta a importância da combustão e explica os objetivos da tese.
- O Capítulo 2 descreve parte da bibliografia consultada referente à escoamentos turbulentos e chamas difusivas.
- No Capítulo 3 são apresentados alguns conceitos básicos referentes ao escoamento

mento de jatos turbulentos e chamas difusivas.

- Nos Capítulos 4 e 5 apresenta-se a metodologia empregada, incluindo as equações diferenciais governantes deste processo e as simplificações empregadas.
- O Capítulo 6 compara os resultados analítico-numéricos com dados obtidos na literatura para chamas difusivas de metanol e etanol.
- O Capítulo 7 mostra as conclusões e contribuições da tese.



# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, será apresentada uma pequena parte da bibliografia consultada relativa à escoamentos turbulentos e desenvolvimento de soluções analíticas e numéricas para chamas, dando ênfase à geometria de jatos.

**Burke e Schumann (1928)** desenvolveram um modelo simplificado para chamas difusivas que utiliza a hipótese de cinética química rápida, permitindo que a concentração das espécies possa ser escrita em função da fração de mistura. Devido à hipótese de química infinitamente rápida, a chama é reduzida a uma interface separando as porções rica e pobre em combustível. Esta metodologia é conhecida como solução de Burke-Schumann.

**Kolmogorov (1941)** estudou os efeitos turbulentos em escoamentos com número de Reynolds elevado. Ele chegou à conclusão que, para número de Reynolds bastante elevado, os movimentos de turbulência de pequena escala são estatisticamente isotrópicos (independente da direção espacial) e dependentes somente da viscosidade  $\nu$  e da taxa de dissipação viscosa  $\epsilon$ . Esse estudo levou à definição das menores escalas significativas que podem ocorrer em um escoamento turbulento, chamada de escala de Kolmogorov. A teoria de Kolmogorov influenciou o desenvolvimento da técnica LES (Large Eddy Simulation), onde as grandes escalas do escoamento são modeladas explicitamente, e os efeitos turbulentos de pequenas escalas, que apresentam menor influência da geometria do sistema, são levados em consideração mediante modelos sub-malhas.

**Zel'dovich et al. (1947)** estudaram a formação de óxidos de nitrogênio na combustão. Os autores elaboraram um mecanismo de dois passos para formação de NO, denominado de mecanismo de Zel'dovich ou mecanismo térmico. Este mecanismo é predominante para altas temperaturas ( $> 1800K$ ) de queima. A rota cinética para formação de NO se inicia com a dissociação das moléculas de oxigênio, que posteriormente reagem com as moléculas de nitrogênio, começando assim uma reação em cadeia. Este mecanismo possui forte dependência com a temperatura.

**Smagorinsky (1963)** propôs a técnica LES na simulação de correntes de ar atmosféricas. A ideia desta técnica é computar as grandes estruturas do campo de fluxo, tipicamente as estruturas maiores que o tamanho da malha computacional, enquanto os efeitos de pequena escala são aproximados por modelos sub-malha. As equações governantes para LES são obtidas a partir da filtragem das equações de balanço instantâneas. Seu trabalho levou ao desenvolvimento do modelo de Smagorinsky-Lily para a viscosidade turbulenta ( $\nu_t = (C_s \Delta)^2 \|\tilde{S}\|$ ), onde  $C_s$  é o coeficiente de Smagorinsky,  $\Delta$  é o tamanho do filtro e  $\tilde{S}$  a norma Frobenius da taxa de deformação.

**Chervinsky e Manheimer-Timnat (1969)** estudaram equações de conservação de quantidade de movimento, energia e massa para uma chama axissimétrica, considerando o número de Lewis (razão entre as difusividades térmica e mássica) como unitário no plano de Von Mises, que corresponde a uma transformação de coordenadas, passando do plano  $(x, r)$  para  $(\eta, \psi)$ , onde  $\eta = x$  e  $r^2 = \int_0^\psi \frac{\psi' d\psi'}{\rho u}$ . A variável  $\rho$  corresponde à massa específica média da mistura gasosa. Os autores determinaram os coeficientes de troca turbulenta, desenvolvendo expressões para o comprimento e formato da chama. Os resultados analíticos de velocidade e temperatura foram comparados com dados experimentais de gás liquefeito de petróleo, obtendo-se resultados razoáveis.

**Liñán (1974)** desenvolveu expressões analíticas aproximadas para a temperatura em função do número de Damköhler em chamas difusivas do tipo contra-corrente, considerando uma reação de combustão de um único passo e irreversível. O autor obteve expressões para a temperatura da chama em termos de cinco parâmetros:  $Da$  (número de Damköhler),  $T_\alpha$  (energia de ativação adimensional),  $T_\infty$  (temperatura adimensional do oxidante),  $\beta = (T_\infty - T_{-\infty})$  e  $\alpha = \left( \frac{Y_{O_2\infty}}{vY_{F-\infty}} \right)$ . Os parâmetros  $T_{-\infty}$  e  $Y_{F-\infty}$  correspondem à temperatura e fração mássica do combustível  $F$  na corrente de combustível enquanto  $Y_{O_2\infty}$  corresponde à fração mássica de  $O_2$  na corrente de oxigenação.

**Eickhoff e Grethe (1979)** desenvolveram e testaram modelos para uma chama não confinada, assumindo uma estrutura quase-laminar, combinada com uma função densidade de probabilidade (FDP) representante da concentração de combustível no jato. A mistura turbulenta foi calculada através de uma abordagem semi-empírica.

Os resultados do modelo foram comparados com dados experimentais mostrando desvios consideráveis dos mesmos. De acordo com os autores, esses desvios são decorrentes do modelo não considerar as espécies intermediárias da reação, e superestimar as concentrações dos componentes quando comparado com o modelo de equilíbrio químico.

**Peters e Donnerhack (1981)** obtiveram expressões algébricas para a taxa de produção de monóxido de nitrogênio em uma chama turbulenta. Os autores utilizaram como base as equações da continuidade, quantidade de movimento e fração de mistura na média Favre (média ponderada pela massa específica). Os autores aplicaram, a essas equações, uma transformação de similaridade combinada com uma função densidade

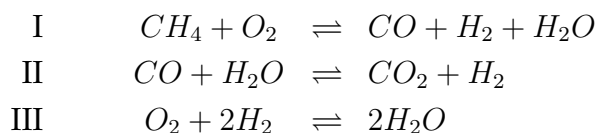
de probabilidade e uma expansão assintótica para altas energias de ativação na reação de obtenção de NO pelo mecanismo de Zel'dovich. Os resultados analíticos foram comparados com dados experimentais de concentração de NO para diferentes tipos de chama: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, gás natural e mistura CO/H<sub>2</sub>.

**Eickhoff (1982)** analisou chamas de hidrocarbonetos sob a forma de jatos turbulentos, considerando-as como uma combinação de chamas laminares rugosas, obtendo informações úteis sobre os detalhes do processo de combustão através do estudo das interfaces reativo-difusiva.

O autor concluiu que, devido à liberação de calor na região de maior cisalhamento do jato, estruturas de fluxo ordenado são mais pronunciadas em jatos de chamas de hidrocarbonetos do que em jatos não reativos, sendo que a liberação de calor na região de maior cisalhamento influencia o desenvolvimento de turbulência na região inicial da chama. O autor ainda inferiu que a influência dos gradientes de massa específica no campo de fluxo turbulento é negligenciável na maior parte das chamas difusivas.

**Peters (1984)** utilizou a metodologia flamelet em chamas turbulentas não pré-misturadas. A metodologia flamelet possui como ideia básica que cada elemento da frente de chama pode ser visto como pequenas chamas laminares, localizadas na vizinhança de uma superfície estequiométrica (COOK et al., 1997). Nesta metodologia, aplica-se uma transformação de coordenadas passando das coordenadas espaciais para o domínio da fração de mistura. Esta metodologia pode ser empregada para número de Damköhler elevado. O modelo flamelet se aproxima assintoticamente da solução de Burke-Schumann para química infinitamente rápida e mecanismo reativo de um único passo.

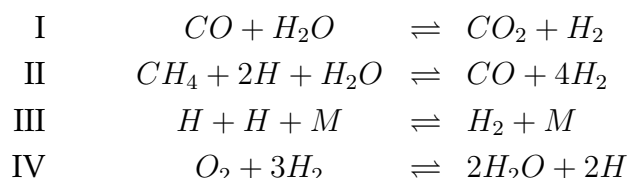
**Peters e Williams (1987)** analisaram a estrutura assintótica de chamas pré-misturadas de metano. Os autores desenvolveram uma redução do mecanismo de reações elementares C<sub>1</sub> mediante hipóteses de estado estacionário para compostos com baixas concentrações, eliminando as reações cuja velocidade apresenta ordens de magnitude mais elevadas. Dessa maneira, obtiveram o seguinte mecanismo de três passos para chama de metano:



Os autores concluíram que a estrutura assintótica básica de chamas pré-misturadas de metano pode ser obtida a partir deste mecanismo para pressões e temperaturas suficientemente altas, de modo que o número de Damköhler das reações II e III seja elevado. A reação I, onde há oxidação do metano, ocorre em uma camada extremamente fina, englobada entre uma camada quimicamente inerte a montante, e uma camada maior, mas ainda assintoticamente fina, a jusante, onde o H<sub>2</sub> e o CO são oxidados. A estrutura assintótica utilizada neste estudo depende da competição entre os coeficien-

tes de taxas de reação, já que as energias de ativação das equações mais relevantes do ponto de vista cinético não são elevadas.

**Seshadri (1990)** analisaram a estrutura de um jato de chama pré-misturada de metano, obtendo um mecanismo de reação reduzido de quatro passos, dado por:



Na formulação analítica desenvolvida pelos autores, há presença de um parâmetro  $\omega$ , que representa a razão entre a espessura da camada de consumo de combustível com a de consumo de radicais livres. Foram desenvolvidas soluções analíticas para o autovalor da velocidade de queima ( $L$ ), entre os limites  $\omega \rightarrow 0$  e  $\omega \rightarrow \infty$ . Para a obtenção de expressões analíticas, os autores expressaram  $L$  como função de  $\omega$ , sendo que esta função possui diversos parâmetros que representam a influência das reações elementares.

Utilizando as expressões obtidas nessa análise, os autores calcularam a velocidade de queima de uma chama de metano estequiométrica para pressões entre 1 e 80 atm, situando-se razoavelmente próximo dos dados experimentais. À medida que os autores utilizaram pressões mais elevadas, a velocidade de queima decresceu, novamente de acordo com os dados experimentais. Esta análise corresponde a uma expansão do trabalho de Peters e Williams (1987).

**Peters e Göttgens (1991)** determinaram soluções analíticas aproximadas para o comprimento de jatos verticais de chama em função do número de Froude. O número de Froude corresponde à razão entre forças inerciais e gravitacionais que atuam no escoamento, separando os escoamentos sub-críticos ( $Fr < 1$ ) dos super-críticos ( $Fr > 1$ ).

Os pesquisadores utilizaram perfis aproximados para a velocidade e fração de mistura, bem como, a utilização de uma equação diferencial simples para a largura do jato, decorrente da troca turbulenta que ocorre nas fronteiras do mesmo.

Os autores concluíram que, em regimes governados pela flutuabilidade, o comprimento do jato possui dependência assintótica com o número de Froude da ordem de  $Fr^{1/5}$ , enquanto que, para regimes governados pela quantidade de movimento, o comprimento do jato é independente do número de Froude.

**Kennel et al. (1991)** estudaram a estrutura das chamas de propano pobres em combustível. Partindo de um mecanismo de 88 reações elementares, os autores obtiveram um mecanismo de 4 passos para a combustão de propano.

Aproveitando a análise assintótica realizada anteriormente para chamas de metano (PETERS; DONNERHACK, 1981), deduziram expressões simplificadas para a temperatura interna e velocidade de queima da chama. Foi analisada a variação da veloci-

dade de queima frente a mudanças na temperatura dos gases da mistura queimada, a fim de determinar a energia de ativação global.

**Göttgens et al. (1992)** desenvolveram aproximações analíticas para velocidade de queima e espessura de chamas pré-misturadas de hidrogênio, metano, etileno, etano, acetileno e propano pobres em combustível. Os autores utilizaram um mecanismo cinético composto por 82 reações elementares, sendo realizadas computações numéricas para pressões entre 1 e 40 bar e temperatura inicial da mistura não queimada entre 298K e 800K.

Baseado na análise assintótica de Peters e Donnerhack (1981), os autores realizaram ajuste de curva para obter uma expressão analítica para a velocidade de queima da chama. Essa função foi capaz de prever a velocidade com um desvio padrão inferior a 7,6%.

**Chen et al. (1996)** estudaram a estrutura fenomenológica de chamas turbulentas pré-misturadas de metano-ar em um bico de Bunsen. Medidas de velocidade, temperatura e concentração de espécies químicas foram realizadas com um anemômetro a laser-Doppler, termometria Rayleigh e fluorescência induzida por plano laser, respectivamente.

Diversos regimes de combustão podem ser identificados com a ajuda de diagramas em termos de comprimentos e velocidades características. Vários desses regimes estão descritos na literatura, como em Bray (1980), Williams (1985), Peters (1986), entre outros, e podem ser caracterizados de acordo com os números adimensionais de Reynolds ( $Re$ ), Damköhler ( $Da$ ) e Karlovitz ( $Ka$ ). O número de Damköhler corresponde à razão entre a escala de tempo turbulento ( $\tau_t$ ) e a escala de tempo da reação química ( $\tau_c$ ). O número de Karlovitz corresponde à razão entre a escala de tempo da reação química ( $\tau_c$ ) e a menor escala de tempo turbulento, chamada de escala de tempo de Kolmogorov ( $\tau_\eta$ ).

Os autores analisaram a chama para velocidades de saída do bocal (do bico de Bunsen) de 65, 50 e 30 m/s. Nos três casos, o regime de chama situou-se na zona de distribuição reativa, sendo que a reação química não foi rápida o suficiente para queimar por completo todo o combustível nos grandes vórtices.

**Amielh et al. (1996)** analisaram o campo de velocidade de jatos turbulentos, procurando identificar a influência da massa específica na estrutura do jato. As medidas de velocidade foram realizadas por um anemômetro à laser Doppler, para jatos de hélio, ar e dióxido de carbono.

Os autores concluíram que a relação inicial entre a massa específica do combustível e do oxidante ( $\rho_0/\rho_\infty$ ) afeta fortemente o desenvolvimento dos jatos utilizados neste estudo. No estado assintótico, a velocidade na linha de centro teve bastante influência desse parâmetro, enquanto os níveis de turbulência sofreram muito pouca influência. Fatores como o número de Reynolds, confinamento e contrafluxo de ar também afetaram o desenvolvimento do jato, porém em escala menor.

**Pfuderer et al. (1996)** aplicaram diversos modelos de ordem zero para a flutuação do produto massa específica-velocidade ( $\overline{\rho'u'_i}$ ) em uma chama difusiva turbulenta de  $H_2/N_2$  sob forma de jato. Os autores aplicaram modelos de combustão de equilíbrio químico e flamelet. Foi concluído que o modelo de equilíbrio químico representou adequadamente os resultados, enquanto que a metodologia flamelet apresentou maiores discrepâncias, devido a diferentes efeitos de difusão molecular.

**Lubbers et al. (2001)** estudaram a auto-similaridade de um jato turbulento. A teoria de similaridade possui como premissa que, quando corretamente dimensionadas, variáveis de fluxo, como o perfil de velocidades médias, podem ser expressas em termos de uma função única para cada ponto a jusante ao longo do eixo do jato.

Os autores realizaram simulação numérica direta (DNS) de um jato turbulento em combinação com a mistura de um escalar passivo no jato. Por escalar passivo, entende-se como uma substância que é transportada pelo jato sem alterar o seu campo de velocidades. Os resultados para as médias de Reynolds e flutuações turbulentas de concentração estiveram de acordo com dados experimentais. Eles concluíram que a concentração média possui auto-similaridade geral, enquanto as flutuações turbulentas da concentração não apresentam auto-similaridade.

**Chassaing (2001)** analisou diversos modelos para a viscosidade turbulenta ( $\nu_t$ ) em fluxos turbulentos cisalhantes, levando em consideração as influências da massa específica variável e do número de Mach sobre o modelo.

Foram analisados três tipos de modelos: (i) modelos baseados na variação da massa específica, com ajustes de compressibilidade; (ii) modelos que utilizam termos de dilatação escritos explicitamente para representar os efeitos compressíveis; (iii) modelos onde os efeitos da variação de massa específica são tratados implicitamente em associação com as mudanças estruturais do campo turbulento. O autor chegou as seguintes conclusões, entre outras:

- Em fluxos de baixa velocidade, não reativos, variações na massa específica surgem devido a mudanças na temperatura ou composição que podem produzir altos níveis de variação de massa específica ( $\sqrt{\rho'^2/\bar{\rho}}$ ) em fluxos turbulentos. Neste caso, para a obtenção de equações médias são desenvolvidas equações onde aparece o termo de flutuação turbulenta da massa específica. Fluxos cisalhantes não confinados podem ser descritos utilizando equações similares a de fluxos incompressíveis, porém fornecendo equações de fechamento adequadas para a flutuação da massa específica
- Em camadas limites a elevadas velocidades, com números de Mach supersônicos, os efeitos de flutuação turbulenta da massa específica e pressão na parede, sob condições adiabáticas, são pequenos. Neste caso, os efeitos compressíveis são, na maior parte dos casos, devido a variações na temperatura e massa específica médias (Reynolds ou Favre).

**Agrawal e Prasad (2003)** desenvolveram soluções analíticas para o perfil de velo-

cidade de jatos, plumas e esteiras. Para o desenvolvimento de soluções analíticas na região de auto-similaridade, o primeiro passo, geralmente, é realizar a análise da ordem de magnitude dos termos da equação de Navier-Stokes, aplicando a hipótese de camada limite para redução do número de termos da equação. Os termos resultantes são dimensionados utilizando as escalas adequadas de comprimento, velocidade e temperatura. Utilizando a equação de conservação de quantidade de movimento obtém-se as variações axiais de largura, velocidade axial e temperatura (TENNEKES; LUMLEY, 1972). No entanto, seguindo essa análise, não é possível obter as variações transversais dessas quantidades, pois o número de variáveis desconhecidas ultrapassa o número de equações. Uma aproximação possível para fechar o sistema de equações seria assumir a viscosidade turbulenta ( $\nu_t$ ) constante (TENNEKES; LUMLEY, 1972).

O trabalho realizado por Agrawal e Prasad (2003) vai na direção oposta à metodologia de Tennekes e Lumley (1972), selecionando uma expressão para a velocidade axial de modo a completar o sistema de equações, e obtendo expressões analíticas para velocidade, temperatura e viscosidade turbulenta. Para jatos e esteiras, as equações governantes utilizadas pelos autores foram as equações de continuidade e conservação de quantidade de movimento na direção axial. Para plumas foi necessário considerar a conservação de energia para completar o sistema de equações.

Os autores desenvolveram as expressões na média de Favre, realizando as seguintes considerações:

- Estado estacionário.
- Desprezou-se a variação da massa específica.
- Desprezaram-se os efeitos do gradiente de pressão.
- Na equação do movimento, desprezou-se a componente de tensão viscosa ( $\overline{\tau_{j,i}}$ ) comparado à tensão de Reynolds ( $\overline{\rho V_j V_i}$ ).
- A tensão de Reynolds foi modelada considerando a hipótese de gradiente do transporte (PETERS, 1992). Com essa consideração, foi possível obter o termo de viscosidade turbulenta ( $\nu_t$ ) a partir dos valores de velocidade axial e tensão de Reynolds:

$$\overline{U''V''} = -\nu_t \frac{\partial \tilde{U}}{\partial r}. \quad (2.1)$$

- Desprezou-se a troca térmica por radiação.
- Na equação diferencial para a temperatura, desprezou-se o termo de transporte molecular quando comparado ao transporte turbulento ( $\overline{\rho V_j T''}$ ).

Os autores seguiram basicamente os seguintes passos:

- Assumiram uma expressão analítica para a velocidade axial média  $\tilde{U}$ , baseados em dados experimentais. O tipo de curva escolhido foi uma função gaussiana, cujo perfil melhor se adequou aos pontos experimentais.
- A expressão para  $\tilde{U}$  foi substituída na equação da continuidade, sendo a expressão resultante integrada para a determinação da velocidade radial  $\tilde{V}$ .

- As expressões para as velocidades axial e radial,  $\tilde{U}$  e  $\tilde{V}$ , foram substituídas na equação de quantidade de movimento simplificada, e integradas para a obtenção da tensão de Reynolds.
- De posse das expressões para as velocidades e tensão de Reynolds, obtiveram a expressão para a viscosidade turbulenta.
- Para o caso da pluma, os autores calcularam a difusividade térmica turbulenta ( $\gamma_t$ ), e o n° de Prandtl turbulento ( $Pr_t$ ).

No caso de um jato axissimétrico, a expressão para a velocidade axial utilizada pelos autores foi

$$\tilde{U}(r, z) = U_c(z) \exp(-\xi^2), \quad \xi = \frac{r}{c z} \quad (2.2)$$

onde  $c$  corresponde a um parâmetro empírico, enquanto  $z$  e  $r$  correspondem as coordenadas axiais e radiais, respectivamente.

Resolvendo as equações da Continuidade e Quantidade de Movimento simplificadas, equações (2.3) e (2.4), os autores obtiveram expressões analíticas para a velocidade radial, tensão de Reynolds e viscosidade turbulenta, mostradas nas equações:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (r \tilde{V})}{\partial r} + \frac{\partial \tilde{U}}{\partial z} = 0, \quad (2.3)$$

$$V \frac{\partial \tilde{U}}{\partial r} + U \frac{\partial \tilde{U}}{\partial z} + \frac{1}{z} \frac{\partial (r \widetilde{U'' V''})}{\partial r} = 0, \quad (2.4)$$

$$\frac{\tilde{V}}{U_c} = \frac{c}{2\xi} (-1 + \exp(-\xi^2) + 2\xi^2 \exp(-\xi^2)), \quad (2.5)$$

$$\frac{\widetilde{U'' V''}}{U_c^2} = \frac{c}{2\xi} (\exp(-\xi^2) - \exp(-2\xi^2)), \quad (2.6)$$

$$\frac{\nu_t}{U_c c z} = \frac{c (1 - \exp(-\xi^2))}{4 \xi^2}. \quad (2.7)$$

Os autores concluíram, por fim, que as variações transversais das grandezas turbulentas de viscosidade, difusividade térmica e n° de Prandtl são significativas.

**Klein et al. (2003)** estudaram a influência do número de Reynolds em um jato planar, utilizando simulação numérica direta (DNS). Os autores utilizaram as equações da continuidade e de Navier-Stokes para escoamento incompressível, aplicando o método dos volumes finitos nas simulações numéricas. Como condição de contorno, os autores consideraram uma velocidade média na saída do jato, dada por:

$$\bar{U} = \frac{U_0}{2} + \frac{U_0}{2} \tanh \left( \frac{-|z| + \frac{D}{2}}{2\theta} \right) \quad (2.8)$$



onde,  $z$  corresponde à coordenada ao longo da altura do jato,  $D$  corresponde à altura do bocal e  $\theta$  corresponde à espessura de momento, considerada igual a  $D/20$  pelos autores.

Eles concluíram que há forte influência do número de Reynolds no desenvolvimento de jatos planares para  $Re \leq 6000$ . Outra conclusão desses autores foi a existência de forte influência das condições de saída do jato em  $x = 0$ , citando, como exemplo, a ocorrência de uma taxa de espalhamento do jato entre 0,08 para um perfil tipo "canal", e superior a 0,106 para um perfil "top hat" (perfil no qual a velocidade é nula em  $r > R$ , e constante para  $r \leq R$ , sendo  $R$  o raio do bocal de saída do jato).

**Kempf et al. (2005)** analisaram o uso da metodologia LES junto a metodologia flamelet com a utilização do modelo sub-malha de Germano para um escoamento em formato de jato livre não pré-misturado estabilizado por corpo bojudo (*Bluff-Body*). Os autores compararam os resultados com dados experimentais e concluíram que os desvios encontrados nas concentrações dos compostos eram devido à solução inapropriada do escoamento. Logo, ressaltaram a importância de realizar uma boa predição do escoamento para melhor resolver os efeitos termoquímicos.

**Remie et al. (2006)** analisaram a estrutura de uma chama pré-misturada do tipo Bunsen após a expansão da frente de chama. Os autores obtiveram relações entre o raio do jato e as velocidades da mistura não queimada e do jato de chama, e também desenvolveram expressões para a largura do jato. Algumas simplificações foram realizadas, desprezando-se os gradientes na direção radial, efeitos de estiramento, curvatura da chama e flutuabilidade.

Os autores compararam os resultados obtidos pelo modelo com dados experimentais para chamas com diferentes frações de oxigênio na corrente de oxigenação. Para chamas de metano-ar e metano-oxigênio, os dados experimentais estiveram de acordo com os dados do modelo. No entanto, para chamas de metano-ar ricas em oxigênio, foram obtidos desvios consideráveis do modelo em relação aos dados experimentais. Segundo os autores, tais desvios foram obtidos em casos no qual a área da região da ponta da chama é relativamente grande quando comparada com a área total da chama, o que ocorreu nas chamas de metano-ar ricas em oxigênio.

**Gokarn et al. (2006)** realizaram simulações numéricas bidimensionais para a evolução de uma camada de mistura, em uma estrutura tipo canal com duas placas separadoras na entrada. Os autores investigaram o desenvolvimento das camadas de cisalhamento, realizando simulações que capturaram as estruturas de vórtices de larga escala formados no bordo de fuga das placas separadoras, incluindo a influência dessas camadas de cisalhamento a jusante do canal.

Os pesquisadores concluíram que, de modo geral, a mistura aumenta para velocidades maiores, como resultado do aumento da advecção devido à formação de uma camada de cisalhamento mais intensa. Os autores ainda salientaram que uma análise dos efeitos de turbulência, de modo geral, exigiria simulações tridimensionais nesta geometria.

**Fellouah et al. (2009)** investigaram os efeitos do número de Reynolds no desenvolvimento de um jato turbulento circular axissimétrico. Um jato circular axissimétrico pode ser dividido em três regiões ao longo de sua coordenada axial: (i) uma região próxima da origem do jato, conhecida na literatura como "near field region"; (ii) uma região intermediária ("intermediate field region"); (iii) e uma região distante da origem ("far field region").

Na região próxima à origem do jato, as características do fluxo são similares ao perfil apresentado na saída do bocal. De acordo com Fiedler (1998), essa região situa-se, geralmente, em  $0 \leq x/D \leq 6$ . A região distante da origem, aproximadamente em  $x/D \geq 30$  (FIEDLER, 1998), é completamente desenvolvida e apresenta auto-similaridade. Um esquema ilustrativo das três regiões de um jato turbulento circular pode ser visto na Figura 2.1.

Ao longo de sua coordenada radial, o jato também pode ser dividido em três regiões, chamadas de: (i) região da linha de centro ("centerline region"); (ii) camada de cisalhamento ("shear layer") e (iii) camada externa ("outer layer").

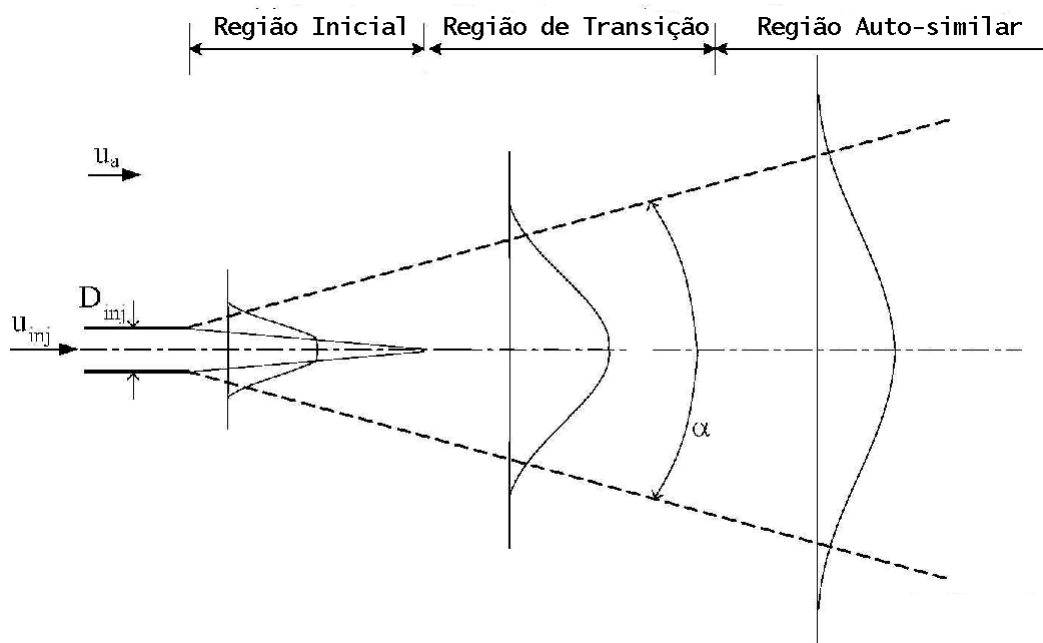
A região da linha de centro corresponde ao conjunto de pontos onde a velocidade axial é máxima ao longo da coordenada radial. Na camada de cisalhamento, há formação de vórtices que se desenvolvem e se aglomeram formando turbilhões maiores, devido ao alto gradiente de velocidades na direção radial. Esses turbilhões se quebram formando turbilhões menores à medida que a escala de turbulência decresce. A Figura 2.2 mostra um esquema dessas três regiões.

Os autores realizaram experimentos nestas regiões, concluindo que os efeitos do número de Reynolds no jato dependem da região analisada. Próximo do bocal de saída do jato, a espessura da camada limite decresce levemente com o número de Reynolds. Na região à jusante da origem do jato, a variação da velocidade média na linha de centro independe do número de Reynolds. À medida que o jato se desenvolve na direção axial, a velocidade média axial se aproxima mais rapidamente da auto-similaridade.

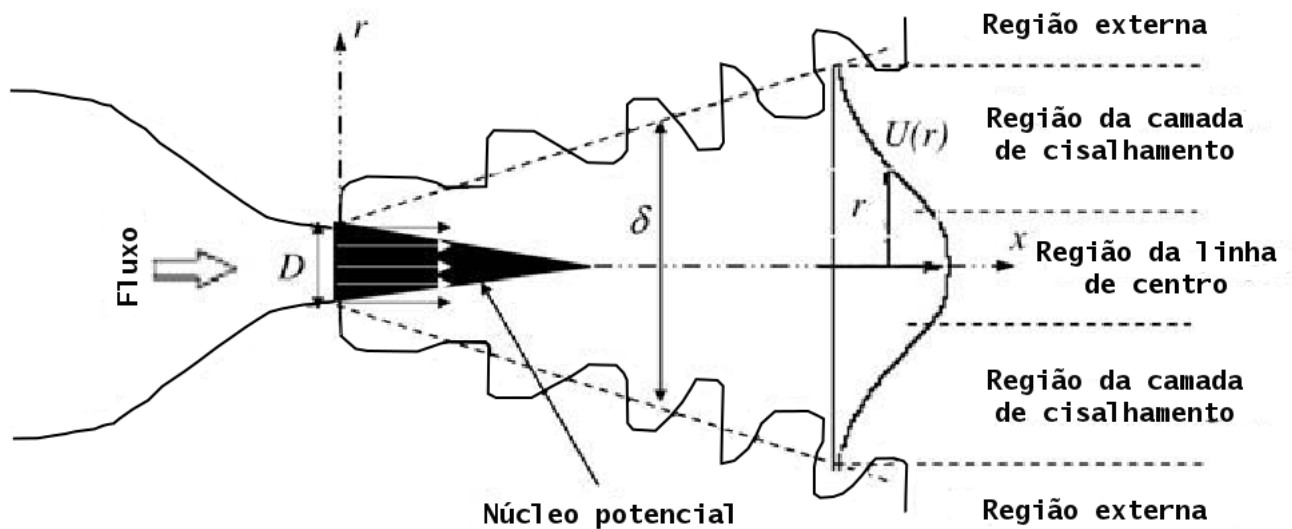
**Rauwoens et al. (2010)** verificaram as dificuldades de Kempf et al. (2005), em que variações no campo de massa específica do fluido implicam em gradientes no campo de velocidades e de pressão, ressaltando a necessidade de um algoritmo robusto para solução das equações do escoamento, mesmo para pequenas variações de massa específica.

**Veser et al. (2011)** analisaram experimentalmente o perfil de velocidades e concentrações de uma chama turbulenta, com hidrogênio como combustível. Os autores consideraram a situação hipotética de rompimento de um duto transportando hidrogênio líquido pressurizado, realizando simulações para o jato de hidrogênio na temperatura ambiente (293 K) e em temperaturas criogênicas (80 e 35 K), de maneira a estimar as consequências desse tipo de acidente.

Os pesquisadores realizaram duas séries de experimentos: a primeira considerando somente o desenvolvimento do jato, sem combustão; a segunda com a ignição do jato após o escoamento ter alcançado o estado estacionário. Verificaram que, para



**Figura 2.1:** Representação das camadas de desenvolvimento de um jato turbulento circular axissimétrico ao longo da coordenada axial (Adaptado de Fellouah et al. (2009)).



**Figura 2.2:** Representação das camadas de um jato turbulento circular axissimétrico ao longo da coordenada radial (Adaptado de Fellouah et al. (2009)).

concentração inicial de hidrogênio maior que 11%, a chama se propaga em ambas as direções, a montante e a jusante do jato. Já para concentrações menores que 11% a chama se propaga somente a jusante. Os autores concluíram que, a temperatura ambiente, a chama é capaz de se desenvolver rapidamente e de forma eficaz somente se o coeficiente de expansão da mistura hidrogênio-ar (razão entre as massas específicas da mistura queimada e não queimada) for superior a 3, 75.

**Glaude et al. (2014)** modelaram a cinética química de combustíveis alternativos para turbinas, determinando a quantidade de CO e NO produzidos. Os autores analisaram diversos compostos, incluindo gás natural, etano, butano, metanol, etanol e éter dimetílico. Eles concluíram que o comportamento dos álcoois estudados (principalmente metanol) apresentam semelhanças com o metano. Em contraste, o éter dimetílico e o gás natural apresentam diferenças significativas na temperatura de chama e nas taxas de geração de NO quando comparados ao metano.

No presente trabalho, serão determinadas soluções analítico-numéricas para as frações mássicas dos produtos e temperatura de chamas difusivas de metanol e etanol sob forma de um jato turbulento. No próximo capítulo serão apresentados alguns conceitos básicos relacionados com jatos turbulentos e chamas difusivas.

# Capítulo 3

## Definição do Problema

Nesse capítulo serão discutidos alguns tópicos básicos envolvendo o escoamento de jatos turbulentos e chamas difusivas.

### 3.1 Escoamentos Turbulentos

A maior parte dos regimes de escoamento que ocorrem na natureza e em aplicações de engenharia são turbulentos. Alguns exemplos usuais são: camada limite atmosférica (exceto em casos de atmosfera muito estável); escoamento de gás natural e óleos em oleodutos e gasodutos; fluxo de água em rios e canais; escoamento de fluidos em bombas e turbinas.

O estudo da turbulência é claramente uma atividade interdisciplinar, que possui uma ampla gama de aplicações. Em dinâmica dos fluidos, fluxo laminar é a exceção, não a regra, pois deve-se ter dimensões pequenas e viscosidades altas para se encontrar fluxos laminares (TENNEKES; LUMLEY, 1972).

Hinze (1959) define a turbulência como uma condição irregular de escoamento em que as diversas quantidades envolvidas mostram uma variação aleatória com as coordenadas de tempo e espaço, que podem ser diferenciadas estatisticamente dos seus valores médios.

O escoamento turbulento possui algumas características marcantes, ou seja:

- Irregularidade: o fluxo turbulento é caótico. Diversas grandezas como velocidade, temperatura e pressão apresentam flutuações que se sobrepõem ao valor médio de cada propriedade.
- Difusividade: a turbulência possui grande capacidade de mistura. O escoamento turbulento aumenta as taxas de transferência de massa, calor e quantidade de movimento. Essa característica é importante em inúmeras aplicações.
- Número de Reynolds elevado: o fluxo turbulento origina-se, geralmente, a partir de uma instabilidade em um escoamento laminar quando o número de Reynolds

é suficientemente elevado. Essa instabilidade está relacionada com interações entre os termos viscosos e os termos de inércia não lineares provenientes das equações de quantidade de movimento.

- Flutuações tridimensionais: a turbulência é rotacional e tridimensional, apresentando altos níveis de vorticidade.
- Dissipação: o escoamento turbulento necessita de um suprimento de energia contínuo, caso contrário, a turbulência decai rapidamente à medida que a energia cinética é convertida em energia interna por tensões cisalhantes viscosas.
- Contínuo: a turbulência é um fenômeno contínuo, governada pelas equações da mecânica dos fluidos. Mesmo as menores escalas de turbulência que ocorrem em um escoamento turbulento são maiores que as escalas de tamanho molecular.

## 3.2 Escalas de Turbulência

O campo turbulento de velocidades pode ser representado por turbilhões de diferentes tamanhos. Um turbilhão pode ser descrito como um movimento turbulento, localizado dentro de uma região de dimensão  $l$ , que apresenta uma estrutura moderadamente coerente nesta região (POPE, 2000). Entende-se por estrutura coerente como uma região do espaço que, em um determinado momento, tem algum tipo de organização em relação a qualquer quantidade relacionada com o fluxo (velocidade, vorticidade, pressão, densidade, temperatura, etc).

As escalas de turbulência representam a ordem de magnitude das variáveis envolvidas no escoamento. As principais escalas de turbulência estão relacionadas com comprimento, tempo, velocidade, vorticidade e energia.

Kolmogorov definiu as menores escalas significativas que podem ocorrer em um escoamento turbulento. Ele baseou-se na hipótese de que os turbilhões de maior tamanho transferem energia a turbilhões menores, e estes, por sua vez, transferem energia para turbilhões de tamanho ainda menor. Esse processo resulta em transferência de energia em forma de cascata, dos turbilhões maiores para os menores, até que a energia dos turbilhões com menor tamanho seja dissipada sob forma de calor por forças viscosas.

Considerando um turbilhão de tamanho característico  $r$  e velocidade característica  $v_r$ , definiu-se um número de Reynolds local, dado pela equação (3.1)

$$\text{Re}_r = \frac{v_r r}{\nu}. \quad (3.1)$$

onde  $\nu$  corresponde à viscosidade cinemática do fluido.

A taxa de dissipação viscosa  $\epsilon$  é um importante parâmetro que representa o fluxo de energia injetado das grandes escalas de turbulência para as pequenas escalas. Essa taxa pode ser descrita pela equação (3.2) (TENNEKES; LUMLEY, 1972)

$$\epsilon = \frac{A v_r^3}{r}, \quad (3.2)$$

onde  $A$  corresponde a um parâmetro empírico, cujo valor é da ordem de  $A \approx 1$  (LESI-EUR, 2008).

Substituindo a equação (3.2) na (3.1), obtém-se uma expressão para o Reynolds turbulento em função de  $\epsilon$

$$Re_r = \frac{(\epsilon r^4)^{1/3}}{\nu}. \quad (3.3)$$

Considerando que, para a escala  $r$  analisada, os efeitos viscosos são pequenos, tem-se que  $Re_r > 1$ . Caso a dimensão  $r$  diminua, o número de  $Re_r$  também diminuirá. Portanto, há um tamanho limite ( $l_\eta$ ) no qual, para escalas de comprimento inferior a esse valor, o número de Reynolds torna-se menor do que 1 e os efeitos viscosos passam a dominar sobre os efeitos de inércia. Os turbilhões de tamanhos menores que  $l_\eta$  são dissipados por efeitos viscosos e não conseguem se desenvolver. Esta escala,  $l_\eta$ , corresponde a escala de Kolmogorov para o comprimento, e pode ser escrita de acordo com a equação

$$l_\eta = \left(\frac{\nu^3}{\epsilon}\right)^{1/4}. \quad (3.4)$$

Realizando-se uma análise dimensional, e expressando o tempo característico em função de  $\epsilon$  e  $\nu$ , obtém-se a escala de Kolmogorov para o tempo, dada pela equação

$$\tau_\eta = \left(\frac{\nu}{\epsilon}\right)^{1/2}. \quad (3.5)$$

Efetuada-se a razão entre as escalas de comprimento (Eq. 3.4) e tempo (Eq. 3.5), chega-se na expressão para a velocidade na escala de Kolmogorov

$$v_\eta = (\nu \epsilon)^{1/4}. \quad (3.6)$$

A vorticidade de um fluido corresponde a um campo vetorial dado pelo rotacional de velocidades. Desse modo, a vorticidade apresenta dimensão de  $tempo^{-1}$ . Utilizando-se a expressão (3.5) para a escala de tempo, determina-se a escala de Kolmogorov para a vorticidade, de acordo com

$$\omega_\eta = \left(\frac{\epsilon}{\nu}\right)^{1/2}. \quad (3.7)$$

Partindo-se do conceito de que a dimensão de energia por unidade de massa é  $L^2/t^2$ , pode-se escrever a escala de Kolmogorov para energia como sendo o quadrado da escala de velocidade, ou seja

$$e_\eta = (\nu \epsilon)^{1/2}. \quad (3.8)$$

As maiores escalas de um escoamento, por sua vez, são determinadas pela geometria que lhes deu origem. Considerando  $L$  uma escala de comprimento representativa

da estrutura do escoamento e  $U$  uma escala representativa da velocidade, pode-se escrever as escalas de tempo, vorticidade e energia de acordo com as equações (3.9), (3.10) e (3.11), respectivamente:

$$t = \frac{L}{U}, \quad (3.9)$$

$$\omega = \frac{U}{L}, \quad (3.10)$$

$$E = U^2. \quad (3.11)$$

### 3.2.1 Escoamentos cisalhantes livres

Os escoamentos cisalhantes livres são caracterizados pela ausência de paredes ou obstáculos em seu interior. Eles podem ser divididos em três grupos distintos: camadas de mistura, esteiras e jatos.

— Camada de mistura ocorre quando duas camadas de fluido, geralmente com velocidades distintas, escoando paralelamente, se encontram formando uma interface. A região interfacial apresenta elevado cisalhamento, dando origem a instabilidades do tipo Kelvin-Helmholtz, resultando em turbilhões característicos que crescem ao longo da coordenada axial. Esse escoamento apresenta um ponto de inflexão no perfil radial da velocidade axial. Uma representação esquemática deste tipo de escoamento é mostrada na Figura 3.1.

— Esteiras são escoamentos que se desenvolvem à jusante de um corpo sólido que se encontra em movimento em relação a um fluido, sendo formadas pelo fluxo ao redor deste corpo. Um exemplo comum desse tipo de escoamento é o movimento na água provocado pelo deslocamento de um navio. A Figura 3.2 mostra o desenvolvimento de uma esteira.

— Jato pode ser definido como uma corrente de fluido de alta velocidade, forçada, sob pressão, através de um orifício ou bocal. Os jatos podem ser classificados de acordo com a geometria que os formam. Um jato é denominado redondo quando gerado através de um orifício circular ou denominado plano quando formado por uma cavidade retangular. Similar ao que acontece na camada de mistura, a transição à turbulência ocorre pela formação de instabilidades e turbilhões de Kelvin-Helmholtz, sendo que essa transição acontece, geralmente, próximo ao bocal de origem do jato. A Figura 3.3 ilustra a estrutura de um jato.

Apesar das diferenças técnicas existentes entre os mecanismos responsáveis pelo surgimento desses três tipos de escoamentos cisalhantes, há um grande grau de similaridade entre eles, incluindo o desenvolvimento de uma região auto-similar a jusante da origem (BERNARD; WALLACE, 2002).

Esse trabalho terá como enfoque a geometria de jatos, pelo fato desta ser representativa da classe de chamus não pré-misturadas. A Fig. 3.4 compara os perfis de velocidade para camadas de mistura, esteiras e jatos.



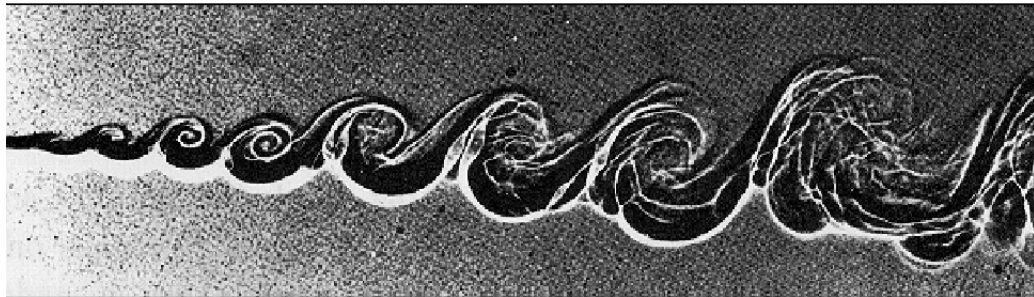


Figura 3.1: Desenvolvimento espacial da camada de mistura (BROWN; ROSHKO, 1974).

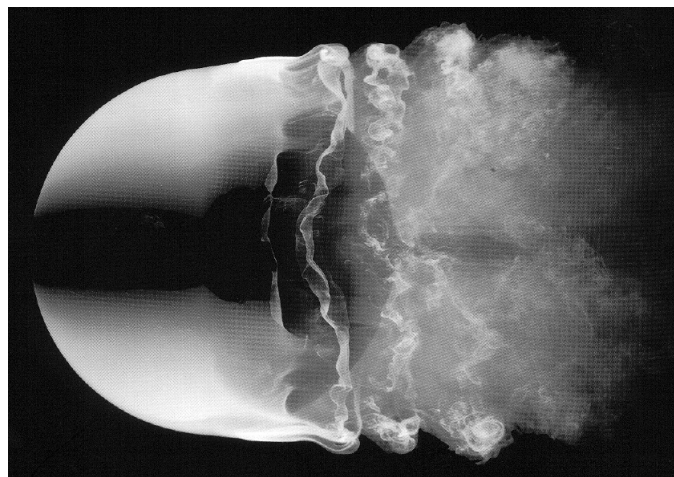


Figura 3.2: Esteira turbilhonar a jusante de uma esfera (FABER, 1995).

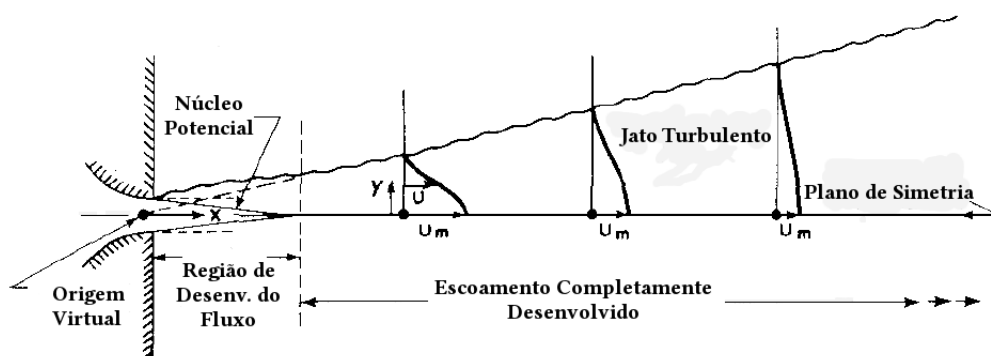
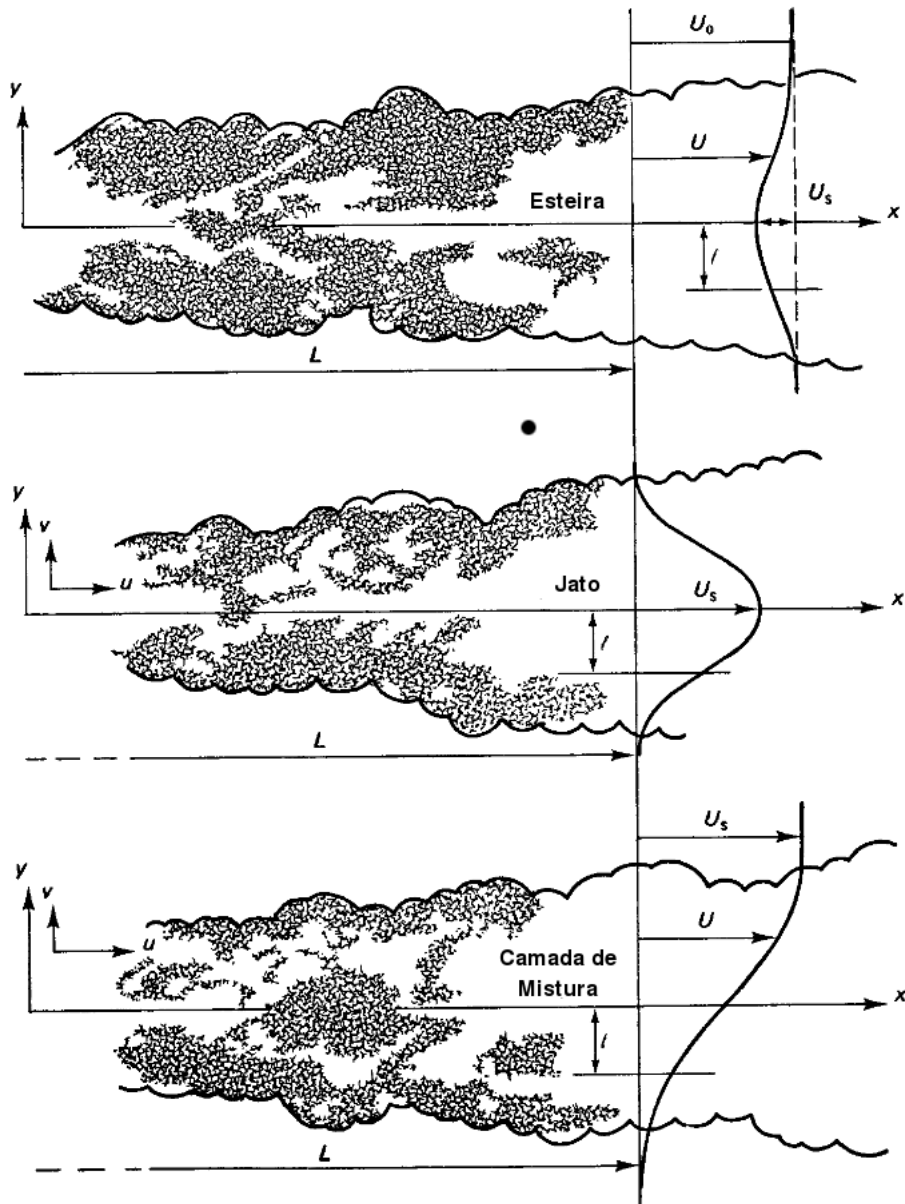


Figura 3.3: Definição esquemática de um jato planar turbulento (Adaptado de Rajaratnam (1976)).



**Figura 3.4:** Representação esquemática de esteira, jato e camada de mistura planares (Adaptado de Tennekes e Lumley (1972)).

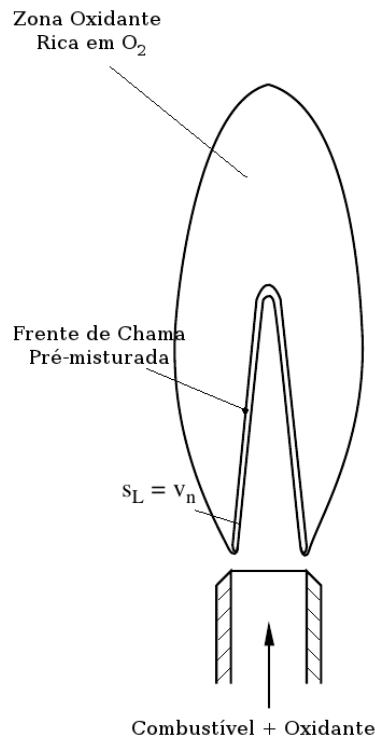


Figura 3.5: Representação de uma chama pré-misturada.

### 3.3 Chamas

A combustão pode ser definida como um conjunto de reações químicas exotérmicas entre um combustível e um oxidante, levando a conversão de energia química em térmica. As chamas podem ser classificadas em dois tipos distintos: pré-misturadas e difusivas.

A chama pré-misturada ocorre quando o oxidante e o combustível são misturados antes da zona de combustão. Um exemplo desse fenômeno é a queima em um Bico de Bunsen, onde a mistura de combustível e oxidante entra em ignição, formando uma frente de chama que se propaga através do queimador, até atingir a posição de estado estacionário, sob a forma de um cone. Uma representação esquemática de uma chama pré-misturada é mostrada na Fig. 3.5.

Na chama difusiva, por sua vez, não há uma mistura prévia entre oxidante e combustível. Diferente da chama pré-misturada, onde há uma frente de chama que se propaga através do tubo queimador, na chama difusiva o combustível e o oxidante se misturam por convecção e difusão durante o processo de combustão. A região da chama em que o combustível e o oxidante estão em proporção estequiométrica apresenta maior temperatura e maior taxa de reação. Na maior parte dos casos, a reação de combustão é muito mais rápida do que a difusão, o que faz com que esse último mecanismo seja a etapa governante do processo. Uma representação esquemática de uma chama difusiva é apresentada na Fig. 3.6.

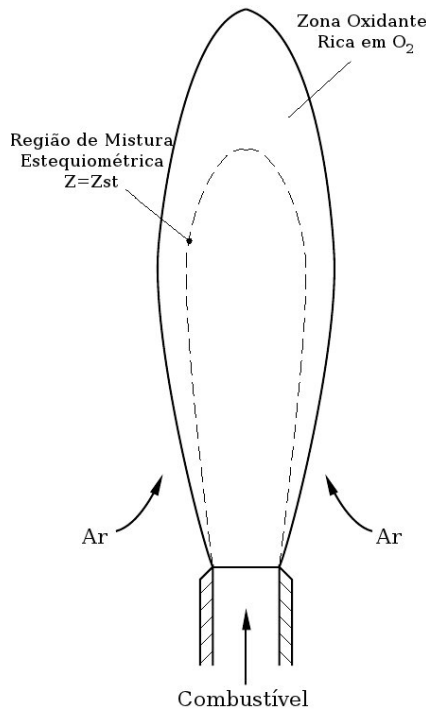


Figura 3.6: Representação de uma chama difusiva.

Em um sistema com duas alimentações, onde uma corrente de combustível, de fluxo  $\dot{m}_1$ , se mistura com uma corrente de oxidante, de fluxo  $\dot{m}_2$ , a fração de mistura ( $Z$ ) pode ser definida por:

$$Z = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2} \quad (3.12)$$

onde tanto a corrente de combustível quanto a de oxidante podem conter inertes.

Para uma mistura homogênea, a fração de massa de combustível na mistura não queimada,  $Y_{F,u}$ , pode ser escrita em função da fração mássica de combustível original (na corrente de combustível),  $Y_{F,1}$ , de acordo com

$$Y_{F,u} = Y_{F,1}Z. \quad (3.13)$$

De modo análogo a equação (3.13), pode-se escrever a fração mássica de oxidante na mistura não queimada,  $Y_{O_2,u}$ , em função da fração mássica de oxidante na corrente de oxigenação,  $Y_{O_2,2}$ , como

$$Y_{O_2,u} = Y_{O_2,2}(1 - Z). \quad (3.14)$$

Considere a reação global dada pela equação (3.15):



onde  $F$  é o combustível, e  $v_F$  e  $v_{O_2}$  os coeficientes estequiométricos do combustível e do oxigênio, respectivamente. A relação entre as variações das frações de combustível

e de oxidante pode ser escrita de acordo com

$$\frac{dY_F}{v_F W_F} = \frac{dY_{O_2}}{v_{O_2} W_{O_2}}, \quad (3.16)$$

onde  $W_F$  é a massa molar do combustível e  $W_{O_2}$  é a massa molar do oxidante.

Integrando a equação (3.16) desde a mistura não queimada ( $t = 0$ ) até um tempo  $t$  qualquer, chega-se na equação (3.17).

$$vY_F - Y_{O_2} = vY_{F,u} - Y_{O_2,u}, \quad v = \frac{v_{O_2} W_{O_2}}{v_F W_F}. \quad (3.17)$$

Substituindo a relação dada pela equação (3.12) na equação (3.17), resulta em uma expressão para a fração de mistura em função da fração mássica de combustível e de oxidante

$$Z = \frac{vY_F - Y_{O_2} + Y_{O_2,2}}{vY_{F,1} + Y_{O_2,2}}. \quad (3.18)$$

Caso o combustível e o oxidante estejam em mistura estequiométrica, o que equivale a  $Y_{F,u} = vY_{O_2,2}$ , a equação (3.18) pode ser simplificada, sendo escrita de acordo com

$$Z_{st} = \left(1 + v \frac{Y_{F,1}}{Y_{O_2,2}}\right)^{-1}, \quad (3.19)$$

onde  $Z_{st}$  corresponde à fração de mistura estequiométrica.

Se  $Z < Z_{st}$ , a mistura é pobre em combustível. Desse modo, a combustão termina quando todo o combustível é consumido,  $Y_{F,b} = 0$ . A fração de massa de oxidante restante no final da combustão pode ser calculada de acordo com

$$Y_{O_2,b} = Y_{O_2,2} \left(1 - \frac{Z}{Z_{st}}\right). \quad (3.20)$$

Se  $Z > Z_{st}$ , a mistura é rica em combustível, e a combustão termina quando todo o oxigênio é consumido,  $Y_{O_2,b} = 0$ . A fração de massa de combustível restante no final da combustão pode ser calculada de acordo com

$$Y_{F,b} = Y_{F,1} \left(\frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}}\right). \quad (3.21)$$

A utilização da fração de mistura ao invés da fração mássica facilita a resolução do sistema de equações, sendo que a partir da fração de mistura é possível determinar as frações mássicas dos componentes da reação global.

Outro conceito bastante utilizado para expressar a relação entre combustível e oxidante é a razão de equivalência ( $\phi$ ). Esta variável corresponde à razão entre as frações

mássicas de combustível e de oxidante na mistura não queimada e na mistura estequiométrica, podendo ser descrita pela expressão:

$$\phi = \frac{\left(\frac{Y_{F,u}}{Y_{O_2,u}}\right)}{\left(\frac{Y_{F,u}}{Y_{O_2,u}}\right)_{st}}. \quad (3.22)$$

A razão de equivalência também pode ser escrita em função da fração de mistura de acordo com

$$\phi = \left(\frac{Z}{1-Z}\right) \left(\frac{1-Z_{st}}{Z_{st}}\right). \quad (3.23)$$

A expressão (3.23) sugere que a fração de mistura pode ser interpretada como uma razão de equivalência combustível-ar normalizada (PETERS, 2000).

# Capítulo 4

## Metodologia

Neste capítulo serão apresentadas as equações governantes para chamadas difusivas sob forma de jatos.

### 4.1 Equações governantes do escoamento

As equações governantes para escoamentos reativos consistem em:

— Continuidade:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (4.1)$$

— Balanço de massa por componente

$$\rho \left( \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} Y_i \right) = \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_i + \dot{m}_i \quad (4.2)$$

— Conservação de quantidade de movimento:

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} + \rho \vec{g} \quad (4.3)$$

— Conservação de energia:

$$\rho c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T \right) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{q}'' - \sum_j h_j \dot{m}_j + \beta T \frac{DP}{Dt} + \vec{\tau} : (\vec{\nabla} \vec{v}) - q_R \quad (4.4)$$

Considerando, ainda, que o fluido possui comportamento de gás ideal, pode-se escrever a equação de estado em (4.5) que complementa o sistema de equações de (4.1) até (4.4),

$$\rho = \frac{P\bar{W}}{RT}, \quad (4.5)$$

onde  $R$  corresponde a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J}/(\text{mol K})$ ) e  $\bar{W}$  corresponde à massa molar média do fluido, dada por:

$$\bar{W} = \left( \sum_{i=1}^n \frac{Y_i}{W_i} \right)^{-1}. \quad (4.6)$$

A tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) que aparece nas equações (4.3) e (4.4) pode ser expressa, para um fluido newtoniano, de acordo com a expressão (4.7),

$$\vec{\tau} = \mu \left[ \vec{\nabla} \vec{v} + (\vec{\nabla} \vec{v})^T - \frac{2}{3} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \vec{I} \right], \quad (4.7)$$

onde  $\vec{I}$  corresponde ao tensor identidade.

A variável  $\vec{J}_i$ , que aparece na equação (4.2), corresponde à transferência de massa por difusão, sendo descrita pela Lei de Fick segundo a expressão (4.8),

$$\vec{J}_i = \rho D_i \vec{\nabla} Y_i, \quad (4.8)$$

no qual  $D_i$  corresponde à difusividade mássica do componente  $i$ . Este parâmetro pode ser aproximado pelas difusividades mássicas binárias de acordo com a expressão (4.9) (HIRSCHFELDER; CURTISS, 1949),

$$D_i = \frac{(1 - Y_i)}{\sum_{j \neq i} \frac{x_j}{D_{ij}}}, \quad (4.9)$$

onde a variável  $D_{ij}$  corresponde à difusividade mássica para o par  $(i, j)$ , e  $x_j$  a fração molar de  $j$ .

A variável  $\vec{q}''$  corresponde à transferência de calor por difusão, sendo dada pela lei de Fourier

$$\vec{q}'' = -\lambda \vec{\nabla} T. \quad (4.10)$$

A capacidade calorífica do fluido ( $c_p$ ) pode ser determinada a partir da capacidade calorífica de cada composto, de acordo com

$$c_p = \sum_{i=1}^n Y_i c_{p_i}. \quad (4.11)$$

O termo fonte devido as reações químicas,  $\dot{m}_i$ , pode ser descrito pela expressão (4.12),

$$\dot{m}_i = W_i \sum_r \nu_{ri} k_r \prod_j C_j^{\nu_{rj}}, \quad (4.12)$$

onde  $\nu_{ri}$  corresponde ao coeficiente estequiométrico do composto  $i$  na reação  $r$ ,  $k_r$  a velocidade específica da reação  $r$  e  $C_j$  a concentração molar de  $j$ . A velocidade específica de reação pode ser calculada através da expressão de Arrhenius modificada,

$$k_r = A_r T^{\beta_r} \exp \left( -\frac{E_r}{RT} \right), \quad (4.13)$$



enquanto a concentração  $C$  pode ser escrita de acordo com a equação:

$$C_i = \frac{\rho Y_i}{W_i} = \frac{\rho x_i}{\bar{W}}. \quad (4.14)$$

O coeficiente de difusão térmica,  $\lambda$ , e a viscosidade do fluido podem ser modelados através das médias aritméticas e harmônicas utilizando as propriedades de cada componente, de acordo com as expressões (WARNATZ et al., 2006):

$$\lambda = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n x_k \lambda_k + \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^n \frac{x_k}{\lambda_k} \right)^{-1} \quad (4.15)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n x_k \mu_k + \frac{1}{2} \left( \sum_{k=1}^n \frac{x_k}{\mu_k} \right)^{-1}. \quad (4.16)$$

Simulações numéricas de escoamentos reativos compressíveis necessitam de uma resolução de malha fina e longos tempos de integração para capturar detalhes do escoamento.

Escoamentos compressíveis de alto Mach apresentam gradientes elevados e descontinuidades, dificultando a aplicação de simulações numéricas utilizando métodos de ordem elevada (GOTTLIEB; GOTTLIEB, 2005).

No entanto, na maioria das aplicações envolvendo escoamentos reativos, como em queimadores e câmaras de combustão, as velocidades são baixas quando comparadas com a velocidade do som, de modo que o escoamento é hidrodinamicamente incompressível. Neste caso, os efeitos de compressibilidade ocorrem devido a variações de temperatura e pressão. A compressibilidade ocasionada pela variação de temperatura é significativamente mais importante do que a contribuição devido à variação de pressão. Isto ocasiona problemas numéricos quando se aplica a forma compressível das equações de Navier-Stokes para problemas de baixo Mach (BRAACK, 1998).

#### 4.1.1 Médias de Reynolds e Favre

Para expressar o fluxo turbulento, usualmente as variáveis dependentes são expressas como sendo a soma entre uma componente média e uma flutuação, de modo a simplificar o tratamento do sistema de equações. Os tipos de média comumente utilizadas são as médias de Reynolds e de Favre.

A média de Reynolds, também conhecida como média temporal clássica, decompõe a variável em uma componente média  $\bar{\Phi}$ , e uma flutuação  $\Phi'$ , de acordo com as equações (4.17) e (4.18), sendo que esta decomposição apresenta certas propriedades, descritas como:

$$\Phi = \bar{\Phi} + \Phi', \quad \text{onde } \bar{\Phi}' = 0, \quad (4.17)$$

$$\bar{\Phi} = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \left( \frac{1}{\Delta t} \int_{t_0}^{t_0 + \Delta t} \Phi(t) dt \right). \quad (4.18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{\Phi} = \Phi \\ \overline{\Phi'} = 0 \\ \overline{\Phi \cdot \chi} = \overline{(\Phi + \Phi') \cdot \chi} = \overline{\Phi} \cdot \overline{\chi} \\ \overline{\Phi' \cdot \chi} = 0 \\ \overline{\Phi + \chi} = \overline{(\Phi + \Phi') + (\chi + \chi')} = \overline{\Phi} + \overline{\chi} \\ \frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial x} = \frac{\partial \overline{(\Phi + \Phi')}}{\partial x} = \frac{\partial \overline{\Phi}}{\partial x} \\ \int \Phi dx = \int \overline{(\Phi + \Phi')} dx = \int \overline{\Phi} dx \end{array} \right. \quad (4.19)$$

A média de Favre também decompõe a variável dependente em uma componente média  $\tilde{\Phi}$ , e uma flutuação  $\Phi''$ , sendo essa média ponderada pela massa específica, conforme mostrado em:

$$\Phi = \tilde{\Phi} + \Phi'', \quad \text{onde} \quad \overline{\rho \Phi''} = 0, \quad (4.20)$$

$$\tilde{\Phi} = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \left[ \frac{\int_t^{t+\Delta t} \rho \Phi dt}{\int_t^{t+\Delta t} \rho dt} \right]. \quad (4.21)$$

Similar à média de Reynolds, a média de Favre apresenta as seguintes propriedades:

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{\rho \Phi} = \overline{\rho} \tilde{\Phi} \\ \overline{\rho \Phi''} = 0 \\ \overline{\rho \tilde{\Phi}} = \overline{\rho} \tilde{\Phi} \end{array} \right. \quad (4.22)$$

Em regimes turbulentos onde há grandes flutuações de massa específica, tem-se preferência pela utilização da média de Favre, de modo a evitar o surgimento de termos de flutuação na massa específica, como  $\rho'u'$ .

As equações da continuidade, quantidade de movimento, energia e fração de mistura serão mostradas a seguir expressas em função da média de Favre.

### 4.1.2 Equação da Continuidade

Aplicando a média de Reynolds à equação da continuidade, obtém-se a expressão

$$\frac{\partial \overline{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial (\overline{\rho V_j})}{\partial x_j} = 0. \quad (4.23)$$

Substituindo a relação dada pela equação (4.20), na equação (4.23), obtém-se:

$$\frac{\partial \overline{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial \left( \overline{\rho (\tilde{V}_j + V_j'')} \right)}{\partial x_j} = 0. \quad (4.24)$$

Utilizando a relação  $\overline{\rho \Phi''} = 0$ , obtém-se a equação da continuidade na média de Favre

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial (\bar{\rho} \tilde{V}_j)}{\partial x_j} = 0, \quad (4.25)$$

que generalizando, pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\bar{\rho} \vec{\tilde{V}}) = 0. \quad (4.26)$$

### 4.1.3 Equação da Conservação da Quantidade de Movimento

Utilizando a média de Reynolds na equação de conservação da quantidade de movimento, tem-se a expressão dada por

$$\rho \left( \frac{\partial V_i}{\partial t} + V_j \frac{\partial V_i}{\partial x_j} \right) = - \frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{j,i}}{\partial x_j} + \rho g_i. \quad (4.27)$$

Realizando-se a decomposição por média de Favre na equação (4.27), obtém-se a expressão (4.28).

$$\rho \frac{\partial (\tilde{V}_i + V_i'')}{\partial t} + \rho (\tilde{V}_j + V_j'') \frac{\partial (\tilde{V}_i + V_i'')}{\partial x_j} = - \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{\tau_{j,i}}}{\partial x_j} + \bar{\rho} g_i. \quad (4.28)$$

Inserindo as relações (4.29), (4.30), (4.31) e (4.32) na equação (4.28) tem-se a equação (4.33).

$$\rho \frac{\partial V_i''}{\partial t} = \frac{\partial (\overline{\rho V_i''})}{\partial t} - \overline{V_i'' \frac{\partial \rho}{\partial t}} = - \overline{V_i'' \frac{\partial \rho}{\partial t}}, \quad (4.29)$$

$$\rho \tilde{V}_j \frac{\partial V_i''}{\partial x_j} = \tilde{V}_j \frac{\partial (\overline{\rho V_i''})}{\partial x_j} - \overline{\tilde{V}_j V_i'' \frac{\partial \rho}{\partial x_j}} = - \overline{\tilde{V}_j V_i'' \frac{\partial \rho}{\partial x_j}}, \quad (4.30)$$

$$\rho V_j'' \frac{\partial V_i''}{\partial x_j} = \frac{\partial (\overline{\rho V_j'' V_i''})}{\partial x_j} - \overline{V_i'' \frac{\partial (\rho V_j'')}{\partial x_j}}, \quad (4.31)$$

$$\overline{\rho V_j'' V_i''} = \overline{\rho \tilde{V}_j'' V_i''}, \quad (4.32)$$

$$\bar{\rho} \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial t} + \bar{\rho} \tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial (\overline{\rho \tilde{V}_j'' V_i''})}{\partial x_j} - \overline{V_i'' \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho V_j'')}{\partial x_j} + \tilde{V}_j \frac{\partial \rho}{\partial x_j} \right]} = - \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{\tau_{j,i}}}{\partial x_j} + \bar{\rho} g_i. \quad (4.33)$$

Utilizando a equação da continuidade resulta na relação (4.34).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho V_j'')}{\partial x_j} + \tilde{V}_j \frac{\partial \rho}{\partial x_j} = - \rho \frac{\partial \tilde{V}_j}{\partial x_j} \quad (4.34)$$

Substituindo a relação (4.34) na equação do movimento (4.33), o 4º termo da equação (4.33) torna-se  $\overline{\rho V_i'' \frac{\partial \tilde{V}_j}{\partial x_j}}$ , cujo valor é nulo. Assim, a equação de conservação da quantidade de movimento na média de Favre resulta na equação

$$\bar{\rho} \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial t} + \bar{\rho} \tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{\tau_{j,i}}}{\partial x_j} - \frac{\partial \left( \overline{\rho V_j'' V_i''} \right)}{\partial x_j} + \bar{\rho} g_i. \quad (4.35)$$

O termo  $\overline{\rho V_j'' V_i''}$  é denominado de tensor de Reynolds, e representa a tensão exercida no fluido pelas flutuações turbulentas.

Generalizando, a equação (4.35) pode ser escrita de acordo com a expressão

$$\bar{\rho} \left( \frac{\partial \tilde{V}}{\partial t} + \tilde{V} \cdot \nabla \tilde{V} \right) = -\nabla \bar{P} + \nabla \cdot \overline{\tau} - \nabla \cdot \left( \overline{\rho \tilde{V}'' \tilde{V}''} \right) + \bar{\rho} \vec{g}. \quad (4.36)$$

#### 4.1.4 Equação de Balanço de Massa por Componente

A equação de balanço de massa por componente para o componente  $k$  pode ser escrita de acordo com a expressão (4.37), em coordenadas cartesianas.

$$\rho \left( \frac{\partial Y_k}{\partial t} + V_j \frac{\partial Y_k}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \rho D \frac{\partial Y_k}{\partial x_j} \right) + \dot{m}_k. \quad (4.37)$$

Rearranjando a equação (4.37), obtém-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_k) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho V_j Y_k) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\rho \nu}{Sc} \frac{\partial Y_k}{\partial x_j} \right) + \dot{m}_k \quad (4.38)$$

onde  $Sc$  corresponde ao número de Schmidt.

Aplicando a média de Reynolds na equação (4.38) e expandindo as variáveis  $V$  e  $Y_k$  na média de Favre, obtém-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\overline{\rho Y_k}) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\rho (\tilde{V}_j + V_j'') (\tilde{Y}_k + Y_k'')} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\overline{\rho \nu}}{Sc} \frac{\partial \overline{Y_k}}{\partial x_j} \right) + \overline{\dot{m}_k}. \quad (4.39)$$

Substituindo as relações (4.40), (4.41), (4.42) e (4.43) na expressão (4.39), resulta na equação (4.44).

$$\overline{\rho Y_k} = \overline{\rho \tilde{Y}_k}, \quad (4.40)$$

$$\overline{\rho \tilde{V}_j Y_k''} = \overline{\tilde{V}_j \rho Y_k''} = 0, \quad (4.41)$$

$$\overline{\rho V_j'' \tilde{Y}_k} = \overline{\tilde{Y}_k \rho V_j''} = 0, \quad (4.42)$$

$$\overline{\rho V_j'' Y_k''} = \overline{\rho \tilde{V}_j'' Y_j''}, \quad (4.43)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \tilde{Y}_k) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{V}_j \tilde{Y}_k) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\frac{\rho \nu}{Sc} \frac{\partial Y_k}{\partial x_j}} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \widetilde{V_j'' Y_k''}) + \bar{m}_k. \quad (4.44)$$

Rearranjando os termos da equação (4.44), tem-se a equação para balanço de massa por componente escrita em termos da média de Favre

$$\bar{\rho} \left( \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial t} + \tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\frac{\rho \nu}{Sc} \frac{\partial Y_k}{\partial x_j}} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \widetilde{V_j'' Y_k''}) + \bar{m}_k \quad (4.45)$$

que pode ser generalizada como:

$$\bar{\rho} \left( \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \tilde{Y}_k \right) = \vec{\nabla} \cdot \left( \overline{\frac{\rho \nu}{Sc} \vec{\nabla} Y_k} \right) - \vec{\nabla} \cdot (\bar{\rho} \widetilde{\vec{V}'' Y_k''}) + \bar{m}_k. \quad (4.46)$$

O termo  $\bar{\rho} \widetilde{V_j'' Y_k''}$  corresponde ao transporte de massa devido as flutuações turbulentas.

#### 4.1.5 Equação de Energia sob Forma de Energia Cinética

Para se obter a equação de conservação de energia expressa em termos da energia cinética na média de Favre, realiza-se o produto escalar da equação da quantidade de movimento (Eq. 4.35) com o vetor velocidade na média de Favre, conforme

$$\bar{\rho} \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial t} \tilde{V}_i + \bar{\rho} \tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} \tilde{V}_i = - \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} \tilde{V}_i + \frac{\partial \bar{\tau}_{j,i}}{\partial x_j} \tilde{V}_i - \frac{\partial (\bar{\rho} \widetilde{V_j'' V_i''})}{\partial x_j} \tilde{V}_i + \bar{\rho} g_i \tilde{V}_i. \quad (4.47)$$

Rearranjando-se os termos da equação (4.47), obtém-se a expressão para a energia cinética em termos da média de Favre, conforme

$$\bar{\rho} \frac{D \left( \frac{1}{2} \tilde{V}_i^2 \right)}{Dt} = - \tilde{V}_i \frac{\partial P}{\partial x_i} + \tilde{V}_i \frac{\partial \bar{\tau}_{j,i}}{\partial x_j} - \tilde{V}_i \frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \widetilde{V_j'' V_i''}) + \bar{\rho} g_i \tilde{V}_i. \quad (4.48)$$

De acordo com a equação (4.48), pode-se fazer as seguintes afirmações:

- O primeiro termo da expressão representa a taxa de variação da energia cinética pelo movimento médio do fluido. Também pode ser visto como ganho ou perda de energia cinética por advecção.
- O segundo termo está relacionado ao trabalho realizado pelas forças de pressão médias que agem sobre o volume de controle.
- O terceiro termo representa o trabalho médio realizado por forças viscosas.
- O quarto termo tem relação com a variação espacial da energia cinética média pelas flutuações turbulentas.
- O quinto termo, por sua vez, representa o trabalho médio realizado pelas forças gravitacionais sobre o fluido.

### 4.1.6 Equação de Energia sob Forma de Entalpia

Para obter a expressão de conservação de energia em termos da entalpia na média de Favre, aplica-se a média de Reynolds na equação da Energia, conforme expressão:

$$\overline{\rho \left( \frac{\partial H}{\partial t} + V_j \frac{\partial H}{\partial x_j} \right)} = - \overline{\frac{\partial J_{T,j}}{\partial x}} + \overline{\frac{\partial P}{\partial t}} + \overline{V_j \frac{\partial P}{\partial x_j}} + \overline{\tau_{ji} \frac{\partial V_i}{\partial x_j}}. \quad (4.49)$$

A entalpia corresponde à soma de uma média temporal ( $\tilde{H}$ ) e de uma flutuação ( $H''$ ), bem como a componente de velocidade  $V_j$ , que corresponde à soma de  $\tilde{V}_j$  e  $V_j''$ . Substituindo estas relações na expressão (4.49), obtém-se:

$$\overline{\rho \frac{\partial (\tilde{H} + H'')}{\partial t}} + \overline{\rho (\tilde{V}_j + V_j'') \frac{\partial (\tilde{H} + H'')}{\partial x_j}} = - \overline{\frac{\partial J_{T,j}}{\partial x}} + \overline{\frac{\partial P}{\partial t}} + \overline{(\tilde{V}_j + V_j'') \frac{\partial P}{\partial x_j}} + \overline{\tau_{ji} \frac{\partial V_i}{\partial x_j}}. \quad (4.50)$$

Rearranjando os termos desta equação, chega-se na expressão

$$\overline{\rho \frac{\partial \tilde{H}}{\partial t}} + \overline{\rho \tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{H}}{\partial x_j}} + \overline{\rho \frac{\partial H''}{\partial t}} + \overline{\rho \tilde{V}_j \frac{\partial H''}{\partial x_j}} + \overline{\rho V_j'' \frac{\partial H''}{\partial x_j}} = - \overline{\frac{\partial J_{T,j}}{\partial x}} + \overline{\frac{\partial P}{\partial t}} + \overline{\tilde{V}_j \frac{\partial P}{\partial x_j}} + \overline{V_j'' \frac{\partial P}{\partial x_j}} + \overline{\tau_{ji} \frac{\partial V_i}{\partial x_j}}. \quad (4.51)$$

Desenvolvendo-se os seguintes termos:

$$\overline{\rho \frac{\partial H''}{\partial t}} = \overline{\frac{\partial \rho H''}{\partial t}} - \overline{H'' \frac{\partial \rho}{\partial t}} = - \overline{H'' \frac{\partial \rho}{\partial t}}, \quad (4.52)$$

$$\overline{\rho \tilde{V}_j \frac{\partial H''}{\partial x_j}} = \overline{\frac{\partial}{\partial x_j} (\tilde{V}_j \rho H'')} - \overline{H'' \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \tilde{V}_j)} = - \overline{H'' \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \tilde{V}_j)}, \quad (4.53)$$

$$\overline{\rho V_j'' \frac{\partial H''}{\partial x_j}} = \overline{\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho V_j'' H'')} - \overline{H'' \frac{\partial (\rho V_j'')}{\partial x_j}}, \quad (4.54)$$

tem-se a relação

$$\overline{\rho \frac{\partial H''}{\partial t}} + \overline{\rho \tilde{V}_j \frac{\partial H''}{\partial x_j}} + \overline{\rho V_j'' \frac{\partial H''}{\partial x_j}} = - \overline{H'' \left[ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\tilde{V}_j + V_j'') \right]} + \overline{\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \tilde{V}_j'' H'')}, \quad (4.55)$$

cujo termo entre colchetes é nulo, pois corresponde à equação da continuidade.

Substituindo a expressão (4.55) em (4.51), obtém-se a expressão para conservação de energia na média de Favre,

$$\overline{\rho \frac{D\tilde{H}}{Dt}} = \overline{\frac{\partial P}{\partial t}} + \overline{\tilde{V}_j \frac{\partial P}{\partial x_j}} + \overline{V_j'' \frac{\partial P}{\partial x_j}} - \overline{\frac{\partial J_{T,j}}{\partial x}} + \overline{\tau_{ji} \frac{\partial V_i}{\partial x_j}} - \overline{\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho \tilde{V}_j'' H'')}. \quad (4.56)$$

### 4.1.7 Equação de Energia sob Forma da Temperatura

Aplicando-se a média de Reynolds na equação da conservação de energia expressa na forma da temperatura, obtém-se a expressão (4.57)

$$\overline{\rho c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + V_j \frac{\partial T}{\partial x_j} \right)} = \frac{\partial J_{T,j}}{\partial x_j} + \frac{\partial P}{\partial t} - \sum_{k=1}^m \overline{h_k \dot{m}_k} - \overline{q_R}, \quad (4.57)$$

sendo  $J_{T,j}$  o fluxo de calor, descrito pela Lei de Fourier. Utilizando-se a decomposição por média de Favre na equação (4.57), tem-se a expressão

$$\overline{\rho c_p \frac{\partial (\tilde{T} + T'')}{\partial t}} + \overline{\rho c_p (\tilde{V}_j + V_j'') \frac{\partial (\tilde{T} + T'')}{\partial x_j}} = -\frac{\partial \overline{J_{T,j}}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{P}}{\partial t} - \sum_{k=1}^m \overline{h_k \dot{m}_k} - \overline{q_R}. \quad (4.58)$$

Considerando a capacidade calorífica  $c_p$  constante, e utilizando as relações (4.59), (4.60), (4.61) e (4.62) na equação (4.58) tem-se a equação (4.63).

$$\overline{\rho \frac{\partial T''}{\partial t}} = \frac{\partial (\overline{\rho T''})}{\partial t} - \overline{T'' \frac{\partial \rho}{\partial t}} = -\overline{T'' \frac{\partial \rho}{\partial t}}, \quad (4.59)$$

$$\overline{\rho \tilde{V}_j \frac{\partial T''}{\partial x_j}} = \tilde{V}_j \frac{\partial (\overline{\rho T''})}{\partial x_j} - \overline{\tilde{V}_j T'' \frac{\partial \rho}{\partial x_j}} = -\overline{\tilde{V}_j T'' \frac{\partial \rho}{\partial x_j}}, \quad (4.60)$$

$$\overline{\rho V_j'' \frac{\partial T''}{\partial x_j}} = \frac{\partial (\overline{\rho V_j'' T''})}{\partial x_j} - \overline{T'' \frac{\partial (\rho V_j'')}{\partial x_j}}, \quad (4.61)$$

$$\overline{\rho V_j'' T''} = \overline{\rho \tilde{V}_j'' T''}, \quad (4.62)$$

$$\begin{aligned} \overline{\rho c_p \left( \frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} + \tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} \right)} + c_p \frac{\partial (\overline{\rho \tilde{V}_j'' T''})}{\partial x_j} - c_p \overline{T'' \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + V_j'' \frac{\partial \rho}{\partial x_j} + \frac{\partial (\rho V_j'')}{\partial x_j} \right)} &= \\ &= -\frac{\partial \overline{J_{T,j}}}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{P}}{\partial t} - \sum_{k=1}^m \overline{h_k \dot{m}_k} - \overline{q_R}. \end{aligned} \quad (4.63)$$

Substituindo a relação (4.34) na equação (4.63), obtém-se a equação de conservação de energia na média de Favre

$$\overline{\rho c_p \left( \frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} + \tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} \right)} = -\frac{\partial \overline{J_{T,j}}}{\partial x_j} - c_p \frac{\partial (\overline{\rho \tilde{V}_j'' T''})}{\partial x_j} + \frac{\partial \overline{P}}{\partial t} - \sum_{k=1}^m \overline{h_k \dot{m}_k} - \overline{q_R}. \quad (4.64)$$

### 4.1.8 Expressões para o Tensor de Reynolds e Energia Cinética Turbulenta

Multiplicando a expressão para conservação de quantidade de movimento pela velocidade  $\vec{V}$ , tem-se a equação tensorial mostrada em (4.65), escrita em coordenadas cartesianas nas direções  $i$  e  $k$ .

$$\rho \frac{\partial V_i}{\partial t} V_k + \rho V_j \frac{\partial V_i}{\partial x_j} V_k = -\frac{\partial P}{\partial x} V_k + \frac{\partial \tau_{j,i}}{\partial x_j} V_k + \rho V_k g_i. \quad (4.65)$$

Rearranjando os termos da equação (4.65), pode-se reescrevê-la como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho V_k V_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho V_j V_k V_i) = V_i \left[ \rho \frac{\partial V_k}{\partial t} + \rho V_j \frac{\partial V_k}{\partial x_j} \right] - V_k \frac{\partial P}{\partial x} + V_k \frac{\partial \tau_{j,i}}{\partial x_j} + \rho V_k g_i. \quad (4.66)$$

O termo entre colchetes pode ser escrito em função da equação de quantidade de movimento na direção  $k$ , de modo que a equação pode ser escrita como

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho V_k V_i) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho V_j V_k V_i) = -V_i \frac{\partial P}{\partial x_k} - V_k \frac{\partial P}{\partial x_i} + V_i \frac{\partial \tau_{j,k}}{\partial x_j} + V_k \frac{\partial \tau_{j,i}}{\partial x_j} + \rho V_i g_k + \rho V_k g_i. \quad (4.67)$$

Aplicando a média de Reynolds na expressão (4.67) junto com a decomposição de Favre das componentes do vetor velocidade e a decomposição de Reynolds das tensões cisalhantes, chega-se na equação:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \overline{\rho \tilde{V}_k \tilde{V}_i} + \overline{\rho \tilde{V}_k'' \tilde{V}_i''} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\rho \tilde{V}_j \tilde{V}_k \tilde{V}_i} + \overline{\rho \tilde{V}_j \tilde{V}_k'' \tilde{V}_i''} + \overline{\rho \tilde{V}_j \tilde{V}_i'' \tilde{V}_k''} + \overline{\rho \tilde{V}_k \tilde{V}_j'' \tilde{V}_i''} + \right. \\ & \left. + \overline{\rho \tilde{V}_j'' \tilde{V}_k'' \tilde{V}_i''} \right) = -\tilde{V}_i \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_k} - \tilde{V}_k \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} - \overline{V_i'' \frac{\partial P}{\partial x_k}} - \overline{V_k'' \frac{\partial P}{\partial x_i}} + \tilde{V}_i \frac{\partial \bar{\tau}_{j,k}}{\partial x_j} + \tilde{V}_k \frac{\partial \bar{\tau}_{j,i}}{\partial x_j} + \\ & + \overline{V_i'' \frac{\partial \tau_{j,k}}{\partial x_j}} + \overline{V_k'' \frac{\partial \tau_{j,i}}{\partial x_j}} + \overline{V_i'' \frac{\partial \tau_{j,k}'}{\partial x_j}} + \overline{V_k'' \frac{\partial \tau_{j,i}'}{\partial x_j}} + \overline{\rho \tilde{V}_i g_k} + \overline{\rho \tilde{V}_k g_i}. \end{aligned} \quad (4.68)$$

Multiplicando a expressão (4.35) pelo vetor velocidade na média de Favre, tem-se a expressão (4.69) escrita em coordenadas cartesianas para as direções  $i$  e  $k$

$$\overline{\rho \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial t} \tilde{V}_k} + \overline{\rho \tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} \tilde{V}_k} = -\frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} \tilde{V}_k + \frac{\partial \bar{\tau}_{j,i}}{\partial x_j} \tilde{V}_k - \frac{\partial \left( \overline{\rho \tilde{V}_j'' \tilde{V}_i''} \right)}{\partial x_j} \tilde{V}_k + \overline{\rho \tilde{V}_k g_i}. \quad (4.69)$$

Trabalhando-se matematicamente a expressão (4.69) de modo análogo ao realizado em (4.66), chega-se em

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left( \overline{\rho \tilde{V}_k \tilde{V}_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\rho \tilde{V}_k \tilde{V}_j \tilde{V}_i} \right) = -\overline{V_i} \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_k} - \tilde{V}_k \frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \overline{V_i} \frac{\partial \bar{\tau}_{j,k}}{\partial x_j} + \overline{V_k} \frac{\partial \bar{\tau}_{j,i}}{\partial x_j} + \\ & - \overline{V_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\rho \tilde{V}_j'' \tilde{V}_k''} \right) - \overline{V_k} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\rho \tilde{V}_j'' \tilde{V}_i''} \right) + \overline{\rho \tilde{V}_i g_k} + \overline{\rho \tilde{V}_k g_i}. \end{aligned} \quad (4.70)$$



Subtraindo as expressões (4.68) e (4.70), chega-se a uma expressão para o tensor de Reynolds, dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \overline{\rho \widetilde{V}_k'' V_i''} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \widetilde{V}_j \overline{\rho \widetilde{V}_k'' V_i''} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\rho \widetilde{V}_j'' V_k'' V_i''} \right) &= -\overline{V_i''} \frac{\partial P}{\partial x_k} - \overline{V_k''} \frac{\partial P}{\partial x_i} + \\ &+ \overline{V_i''} \frac{\partial \tau'_{j,k}}{\partial x_j} + \overline{V_k''} \frac{\partial \tau'_{j,i}}{\partial x_j} + \overline{V_i''} \frac{\partial \bar{\tau}_{j,k}}{\partial x_j} + \overline{V_k''} \frac{\partial \bar{\tau}_{j,i}}{\partial x_j} - \overline{\rho \widetilde{V}_j'' V_k''} \frac{\partial \widetilde{V}_i}{\partial x_j} - \overline{\rho \widetilde{V}_j'' V_i''} \frac{\partial \widetilde{V}_k}{\partial x_j}. \end{aligned} \quad (4.71)$$

Para o caso em que  $i = k$ , a expressão (4.71) representa a flutuação da energia cinética do escoamento, e a equação assume a forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{1}{2} \overline{\rho \widetilde{V}_i''^2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \widetilde{V}_j \frac{1}{2} \overline{\rho \widetilde{V}_i''^2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{1}{2} \overline{\rho \widetilde{V}_j'' V_i''^2} \right) &= -\frac{\partial (\overline{V_i''} P)}{\partial x_i} + P \frac{\partial \overline{V_i''}}{\partial x_i} + \\ &+ \overline{V_i''} \frac{\partial \tau'_{j,i}}{\partial x_j} + \overline{V_i''} \frac{\partial \bar{\tau}_{j,i}}{\partial x_j} - \overline{\rho \widetilde{V}_j'' V_i''} \frac{\partial \widetilde{V}_i}{\partial x_j} \end{aligned} \quad (4.72)$$

A energia cinética turbulenta é definida como  $\widetilde{k} = \frac{1}{2} \overline{V''^2}$ . Substituindo essa relação na equação (4.72), e desprezando-se os termos  $\overline{V_i''}$  e  $P \frac{\partial \overline{V_i''}}{\partial x_i}$ , obtém-se a equação (4.73).

$$\overline{\rho} \frac{\partial \widetilde{k}}{\partial t} + \overline{\rho \widetilde{V}_j} \frac{\partial \widetilde{k}}{\partial x_j} = -\frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \frac{1}{2} \overline{\rho \widetilde{V}_j'' V_i''^2} + \overline{V_i''} P' \delta_{i,j} \right] + \frac{\partial \overline{V_i''} \tau'_{j,i}}{\partial x_j} - \tau'_{j,i} \frac{\partial \overline{V_i''}}{\partial x_j} - \overline{\rho \widetilde{V}_j'' V_i''} \frac{\partial \widetilde{V}_i}{\partial x_j} \quad (4.73)$$

Utilizando-se a hipótese de que o fluido possui comportamento Newtoniano, pode-se considerar a flutuação de Reynolds da tensão de cisalhamento como:

$$\vec{\tau}' = \mu \left[ \vec{\nabla} \vec{V}' + (\vec{\nabla} \vec{V}')^T - \frac{2}{3} (\vec{\nabla} \cdot \vec{V}') \vec{I} \right]. \quad (4.74)$$

Considerando escoamento incompressível, então  $V' \approx V''$ , e o quinto termo da equação (4.73) pode ser aproximado pela expressão

$$\frac{\partial \overline{V_i''} \tau'_{j,i}}{\partial x_j} \approx \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \overline{\rho \nu} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{1}{2} \overline{V_i''^2} \right) \right]. \quad (4.75)$$

Substituindo a relação (4.75) em (4.73) tem-se a expressão:

$$\overline{\rho} \frac{D\widetilde{k}}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \overline{\rho \nu} \frac{\partial \widetilde{k}}{\partial x_j} - \left( \frac{1}{2} \overline{\rho \widetilde{V}_j'' V_i''^2} + \overline{V_i''} P' \delta_{i,j} \right) \right] - \overline{\rho \widetilde{V}_j'' V_i''} \frac{\partial \widetilde{V}_i}{\partial x_j} - \rho \tilde{\epsilon}, \quad (4.76)$$

onde  $\tilde{\epsilon}$  corresponde à dissipação turbulenta, definida como:

$$\rho \tilde{\epsilon} = \overline{\tau'_{j,i} \frac{\partial V_i''}{\partial x_j}}. \quad (4.77)$$

O termo  $\left(\frac{1}{2}\overline{\rho V_j'' V_i''^2} + \overline{V_i'' P'} \delta_{i,j}\right)$  pode ser interpretado como sendo a taxa de energia turbulenta. Este termo pode ser modelado através de uma hipótese de gradiente (POPE, 2000), conforme

$$\left(\frac{1}{2}\overline{\rho V_j'' V_i''^2} + \overline{V_i'' P'} \delta_{i,j}\right) = -\overline{\rho} \frac{\nu_t}{Pr_t} \frac{\partial \tilde{k}}{\partial x_j}. \quad (4.78)$$

Substituindo a expressão (4.78) em (4.76), tem-se a equação diferencial para a energia cinética turbulenta, descrita pela equação (4.79),

$$\rho \frac{D\tilde{k}}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \overline{\rho} \left( \nu + \frac{\nu_t}{Pr_t} \right) \frac{\partial \tilde{k}}{\partial x_j} \right] - \overline{\rho V_j'' V_i''} \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} - \overline{\rho \epsilon}. \quad (4.79)$$

Escrevendo a equação para energia cinética turbulenta em notação vetorial, resulta:

$$\overline{\rho} \frac{D\tilde{k}}{Dt} = \vec{\nabla} \cdot \left[ \overline{\rho} \left( \nu + \frac{\nu_t}{Pr_t} \right) \vec{\nabla} \tilde{k} \right] - \overline{\rho \vec{V}'' \vec{V}''} : \left( \vec{\nabla} \vec{V} \right) - \overline{\rho \epsilon}. \quad (4.80)$$

A seguir serão mostrados alguns dos modelos mais utilizados para representação da viscosidade turbulenta.

### 4.1.9 Modelos para a viscosidade turbulenta

Considere a expressão para quantidade de movimento, na média de Favre, em coordenadas cartesianas dada por:

$$\overline{\rho} \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial t} + \overline{\rho V_j''} \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial \overline{P}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{\tau_{j,i}}}{\partial x_j} - \frac{\partial \left( \overline{\rho V_j'' V_i''} \right)}{\partial x_j} + \overline{\rho g_i}. \quad (4.81)$$

O termo  $\overline{\rho V_j'' V_i''}$  é denominado de tensor de Reynolds, e representa a tensão exercida no fluido pelas flutuações turbulentas.

De modo a obter soluções para o campo de velocidades do escoamento é necessária a utilização de hipóteses ou modelos para o tensor de Reynolds. Boussinesq (1897) foi o primeiro a desenvolver um modelo para o tensor de Reynolds, introduzindo o conceito de viscosidade turbulenta. Boussinesq assumiu que o tensor de Reynolds possui comportamento similar à tensão viscosa, sendo proporcional ao gradiente de velocidades multiplicado por um coeficiente de proporcionalidade, conforme mostrado na expressão (4.82). A este coeficiente de proporcionalidade foi dada a denominação de viscosidade turbulenta.

$$-\overline{\rho u'' v''} = \overline{\rho} \nu_t \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y}. \quad (4.82)$$

Generalizando, a expressão (4.82) pode ser escrita, em coordenadas cartesianas, como:

$$\widetilde{\rho V_j'' V_i''} = \begin{cases} -\bar{\rho}\nu_t \left[ 2 \frac{\partial \tilde{V}_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \frac{\partial \tilde{V}_k}{\partial x_k} \right] + \frac{2}{3} \bar{\rho} \tilde{k}, & i = j \\ -\bar{\rho}\nu_t \left[ \frac{\partial \tilde{V}_j}{\partial x_i} + \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} \right], & i \neq j \end{cases} \quad (4.83)$$

onde  $\tilde{k}$  corresponde à energia cinética turbulenta na média de Favre.

Escrevendo a expressão (4.83) em coordenadas vetoriais, tem-se a relação:

$$\widetilde{\rho \vec{V}'' \vec{V}''} = -\bar{\rho}\nu_t \left[ \vec{\nabla} \vec{V} + \left( \vec{\nabla} \vec{V} \right)^T - \frac{2}{3} \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{V} \right) \vec{I} \right] + \frac{2}{3} \bar{\rho} \tilde{k} \vec{I}. \quad (4.84)$$

Diferente da viscosidade molecular, que corresponde a uma propriedade do fluido, a viscosidade turbulenta é uma variável artificial característica do escoamento. Esse parâmetro é uma simplificação, que visa adaptar conceitos utilizados em fluxos laminares para escoamentos turbulentos (CEBECI, 2004).

De modo a completar o sistema de equações são necessárias hipóteses ou modelos para a viscosidade turbulenta. No conceito original de Boussinesq, a viscosidade turbulenta foi assumida ser espacialmente constante. No entanto, tal hipótese é válida somente se o campo de escoamento turbulento for homogêneo. Para casos mais gerais, é necessário levar em consideração a variação da viscosidade turbulenta ao longo do escoamento.

Uma alternativa simples é o emprego de expressões semi-empíricas existentes na literatura, como, por exemplo, a expressão obtida por Agrawal e Prasad (2003) para um jato axissimétrico turbulento, conforme mostrado na equação (4.85) em coordenadas cilíndricas

$$\tilde{U}(r, z) = U_c(z) \exp(-\xi^2), \quad \xi = \frac{r}{c z}, \quad (4.85)$$

onde  $c$  corresponde à taxa de espalhamento (parâmetro empírico), enquanto  $z$  e  $r$  correspondem as coordenadas axiais e radiais, respectivamente. A variável  $U_c$  corresponde à velocidade axial na linha de centro do jato, que, para um jato axissimétrico, varia proporcionalmente com  $x^{-1}$  (SCHLICHTING, 1979).

Existem outros modelos na literatura que serão discutidos a seguir.

#### 4.1.10 Modelo de Viscosidade Turbulenta Uniforme

O modelo de viscosidade turbulenta uniforme é aplicável para escoamentos cisalhantes livres bidimensionais. A viscosidade turbulenta é definida de acordo com

$$\nu_t = \frac{U_c(x)\delta(x)}{R_T}, \quad (4.86)$$

onde  $U_c(x)$  e  $\delta(x)$  correspondem as escalas características de velocidade e de comprimento do escoamento, e  $R_T$ , que pode ser interpretado como um número de Reynolds turbulento; é uma constante que depende do escoamento.

A viscosidade turbulenta é considerada como constante ao longo do eixo  $y$  (conforme equação (4.86)), mas varia na direção do fluxo  $x$ . Para escoamentos cisalhantes livres com auto-similaridade,  $R_T$  é inversamente proporcional à taxa de espalhamento  $c$ .

Este modelo possui aplicabilidade somente para escoamentos cisalhantes livres mais simples, ou seja, é de aplicabilidade limitada.

#### 4.1.11 Modelo de Prandtl para Viscosidade Turbulenta

Nos modelos de uma equação, a viscosidade turbulenta é expressa em função de uma única grandeza turbulenta. Alguns dos principais modelos desta categoria correspondem aos modelos de Prandtl, Baldwin-Barth (BALDWIN; BARTH, 1990) e de Spalart-Allmaras (SPALART; ALLMARAS, 1992).

O modelo de Prandtl define a viscosidade turbulenta como função da energia cinética turbulenta ( $\tilde{k}$ ), de acordo com

$$\nu_t = C_D \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{\epsilon}}, \quad (4.87)$$

sendo que a dissipação turbulenta ( $\tilde{\epsilon}$ ) é escrita em função de  $\tilde{k}$  de acordo com a expressão (4.88), onde a variável  $l$  corresponde à escala de comprimento turbulento

$$\tilde{\epsilon} = C_D \frac{\tilde{k}^3}{l}. \quad (4.88)$$

A equação diferencial para  $\tilde{k}$  é análoga à expressão empregada no modelo  $\tilde{k} - \tilde{\epsilon}$ , descrita na equação (4.89).

$$\bar{\rho} \frac{D\tilde{k}}{Dt} = \vec{\nabla} \cdot \left[ \bar{\rho} \left( \nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \vec{\nabla} \tilde{k} \right] - \bar{\rho} \widetilde{\vec{V}'' \vec{V}''} : \left( \vec{\nabla} \vec{V} \right) - \bar{\rho} \tilde{\epsilon}. \quad (4.89)$$

A principal limitação do Modelo de Prandtl consiste na determinação da escala de comprimento turbulento, o que se torna um problema significativo para escoamentos mais complexos.

#### 4.1.12 Modelo $\tilde{k} - \tilde{\epsilon}$ para Viscosidade Turbulenta

Nos modelos de duas equações, a viscosidade turbulenta é expressa em função de duas grandezas turbulentas que devem ser determinadas pelo modelo. A seguir, é feita uma breve descrição sobre o modelo de duas equações  $\tilde{k} - \tilde{\epsilon}$ , por ser um dos mais utilizados.

O modelo  $\tilde{k} - \tilde{\epsilon}$  é aplicado em diversos códigos comerciais. Ele considera a viscosidade turbulenta como função da energia cinética turbulenta ( $\tilde{k}$ ) e da dissipação turbulenta ( $\tilde{\epsilon}$ ), conforme mostrado na equação (4.90).

$$\nu_t = c_\mu \frac{\tilde{k}^2}{\tilde{\epsilon}}, \quad c_\mu = 0,09 \quad . \quad (4.90)$$

A partir dessas duas quantidades, podem ser obtidas escalas de comprimento ( $L = \tilde{k}^{3/2}/\tilde{\epsilon}$ ) e tempo ( $\tau = \tilde{k}/\tilde{\epsilon}$ ). O modelo necessita de equações de transporte para  $\tilde{k}$  e  $\tilde{\epsilon}$ , conforme descrito pelas equações (4.91) e (4.92), respectivamente.

$$\bar{\rho} \frac{D\tilde{k}}{Dt} = \vec{\nabla} \cdot \left[ \bar{\rho} \left( \nu + \frac{\nu_t}{\sigma_k} \right) \vec{\nabla} \tilde{k} \right] - \bar{\rho} \widetilde{\overline{\overline{\tilde{k}} \tilde{\epsilon}}} : \left( \vec{\nabla} \vec{V} \right) - \bar{\rho} \tilde{\epsilon} \quad (4.91)$$

$$\bar{\rho} \frac{D\tilde{\epsilon}}{Dt} = \vec{\nabla} \cdot \left[ \bar{\rho} \left( \nu + \frac{\nu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \vec{\nabla} \tilde{\epsilon} \right] - C_{\xi_1} \bar{\rho} \frac{\tilde{\epsilon}}{\tilde{k}} \widetilde{\overline{\overline{\tilde{\epsilon}} \tilde{\epsilon}}} : \left( \vec{\nabla} \vec{V} \right) - C_{\xi_2} \bar{\rho} \frac{\tilde{\epsilon}^2}{\tilde{k}} \quad (4.92)$$

De acordo com o modelo  $\tilde{k} - \tilde{\epsilon}$  padrão, os parâmetros  $\sigma_k$ ,  $\sigma_\epsilon$ ,  $C_{\xi_1}$  e  $C_{\xi_2}$  valem 1, 1,3, 1,44 e 1,92, respectivamente.

As equações (4.91) e (4.92) aplicam-se somente para escoamentos cisalhantes livres. Para escoamentos com camada limite junto à parede (*wall boundary-layer flows*), são necessárias algumas modificações para levar em consideração a presença da parede. Uma alternativa consiste em substituir as condições de contorno em  $y = 0$  por outras, definidas a uma distância  $y_0$  da parede, fora da subcamada viscosa, de modo a evitar a integração das equações na região próxima à superfície da parede, onde há gradientes elevados das variáveis em  $y$ .

De modo geral,  $y_0$  é definido como:

$$y_0 = \left( \frac{\nu}{u_\tau} \right) y_0^+, \quad (4.93)$$

onde  $y_0^+$  é uma constante, que possui valor de 50 para superfícies lisas, enquanto  $u_\tau$  é denominado de velocidade de atrito, que corresponde a:

$$u_\tau = \left( \frac{\tau_W}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.94)$$

sendo  $\tau_W$  a tensão de cisalhamento na parede.

Para a determinação do perfil de velocidades em  $y_0$ , pode-se utilizar a lei da parede, que especifica que a velocidade média de um escoamento turbulento em um certo ponto é proporcional ao logaritmo da distância deste ponto em relação à parede. Desse modo, as expressões para as componentes  $x$  e  $y$  do vetor velocidade em  $y = y_0$  podem ser escritas de acordo com as expressões (4.95) e (4.96), respectivamente,

$$\tilde{u}_0 = u_\tau \left[ \frac{1}{\kappa} \ln \left( \frac{y_0 u_\tau}{\nu} \right) + c \right], \quad (4.95)$$

$$\tilde{v}_0 = -\frac{u_0 y_0}{u_\tau} \frac{du_\tau}{dx}, \quad (4.96)$$

onde  $c$  corresponde a uma constante, que apresenta valores entre 5 e 5,2 (CEBECI, 2004), enquanto  $\kappa$  corresponde a constante de Von Kármán.

Uma deficiência bem conhecida do modelo  $\tilde{k} - \tilde{\epsilon}$  padrão é que o mesmo superestima a taxa de espalhamento de um jato circular. Este problema pode ser remediado modificando-se os valores dos coeficientes  $C_{\xi_1}$  e  $C_{\xi_2}$  (POPE, 2000). Outra maneira de evitar este problema consiste em utilizar modelos  $\tilde{k} - \tilde{\epsilon}$  modificados como, por exemplo, o de Pope (1978) que considera um termo fonte na equação diferencial para  $\tilde{\epsilon}$ .

### 4.1.13 Viscosidade Turbulenta em LES

A Simulação de Grandes Escalas (LES) é uma técnica popular para simulação de escoamentos turbulentos. Na metodologia LES, os turbilhões de grande escala, que são dependentes da geometria do escoamento, são computados explicitadamente, enquanto que os turbilhões pequenos, que possuem comportamento mais universal, são aproximados implicitadamente por modelos sub-malhas (VEYNANTE; VERVISCH, 2002).

Basicamente, existem quatro passos conceituais em LES:

- É realizada uma operação de filtragem, decompondo a velocidade  $V$  em uma componente filtrada  $\bar{V}$ , representativa das grandes escalas, e uma residual ou de sub-malha  $V'$ .
- As equações governantes para o campo de velocidades filtrado são derivadas das equações de Navier-Stokes. Estas equações são similares as de Navier-Stokes convencional, com a presença de um tensor que surge do movimento residual.
- O fechamento do sistema de equações é obtido modelando-se o tensor residual, utilizando um modelo para viscosidade turbulenta.
- As equações do modelo filtrado são resolvidas numericamente para  $\bar{V}$ , o que fornece uma aproximação para grandes escalas

De modo geral, a operação de filtragem, em LES, é feita a partir da convolução da variável de interesse com a função filtro  $G$ . O filtro pode ser aplicado no domínio espacial, temporal ou ambos, conforme mostrado na equação (4.97). A função filtro  $G$  possui escalas de corte de comprimento e tempo denotadas por  $\Delta$  e  $\tau_c$ , respectivamente. Escalas menores que  $\Delta$  e  $\tau_c$  são eliminadas na aplicação do filtro.

$$\bar{u}(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} G(r, \tau) u(x - r, t - \tau) dr d\tau. \quad (4.97)$$

A variável  $u$  é então decomposta em uma componente filtrada e uma componente residual, conforme:

$$u = \bar{u} + u'. \quad (4.98)$$

O procedimento de filtragem pode parecer similar à aplicação da média de Reynolds, porém, diferente desta último, a componente residual representa um campo aleatório, de modo que a filtragem do resíduo não é nula.

$$\overline{u'} \neq 0. \quad (4.99)$$

Considerando fluido incompressível, e aplicando a operação de filtragem na equação de movimento (Eq. 4.34), surge um termo de tensão residual, dado pela equação (4.100), que é modelado de acordo com a hipótese de Boussinesq.

$$\vec{\tau}^R = \bar{\rho} \left( \overline{\vec{V}\vec{V}} - \vec{V} \vec{V} \right), \quad (4.100)$$

$$\vec{\tau}^R = -\bar{\rho}\nu_t \left[ \overline{\vec{\nabla}\vec{V}} + \left( \overline{\vec{\nabla}\vec{V}} \right)^T - \frac{2}{3} \left( \overline{\vec{\nabla} \cdot \vec{V}} \right) \vec{I} \right] + \frac{2}{3} \bar{\rho} k_r \vec{I}. \quad (4.101)$$

Para escoamentos incompressíveis, o termo  $\left( \overline{\vec{\nabla} \cdot \vec{V}} \right)$  é nulo. Considerando que a energia cinética turbulenta residual,  $k_r$ , pode ser definida como:

$$k_r = \frac{1}{2} \tau_{i,i}^R, \quad (4.102)$$

pode-se escrever a expressão (4.103), para o tensor residual, como

$$\tau_{j,i}^R = -2\bar{\rho}\nu_t \overline{S}_{j,i} + \frac{1}{3} \tau_{k,k}^R \sigma_{i,j}, \quad (4.103)$$

onde  $S$  é o tensor taxa de deformação, definido como:

$$\vec{S} = \frac{1}{2} \left[ \overline{\vec{\nabla}\vec{V}} + \left( \overline{\vec{\nabla}\vec{V}} \right)^T \right]. \quad (4.104)$$

Semelhante ao procedimento utilizado para as equações do movimento na média de Reynolds e Favre, para o fechamento de sistema de equações, são considerados modelos para a viscosidade turbulenta. Os modelos comumente usados em LES consistem nos de Smagorinsky e de Germano, descritos a seguir.

### Modelo de Smagorinsky

O modelo proposto por Smagorinsky (1963) consiste em um dos modelos de viscosidade turbulenta mais utilizados em LES. Neste modelo, a viscosidade turbulenta é assumida como sendo proporcional à escala de comprimento da malha ( $\Delta$ ) e a velocidade turbulenta característica ( $V_\Delta = \Delta |\vec{S}|$ ), conforme

$$\nu_t = l_s^2 |\vec{S}| = (C_s \Delta)^2 |\vec{S}|, \quad (4.105)$$

onde  $l_s$  é a escala de comprimento de Smagorinsky,  $C_s$  corresponde ao coeficiente de Smagorinsky,  $\Delta$  é o tamanho do filtro e  $\vec{S} = \sqrt{2\overline{S}_{i,j}\overline{S}_{i,j}}$  é a norma de Frobenius da taxa de deformação.

No modelo de Smagorinsky, os efeitos turbulentos seguem, aproximadamente, a cascata de energia de Kolmogorov de  $k^{-5/3}$  na escala sub-malha. Este modelo é muito dissipativo para turbulência quase bidimensional e também próximo à parede (LESI-EUR, 2008).

### Modelo de Germano

O modelo de Germano et al. (1991) propõe a aplicação do modelo de Smagorinsky para dois tipos de filtros: um filtro da malha  $\overline{\Delta}$  e um filtro teste  $\widehat{\Delta}$ , sendo que o filtro teste é assumido como tendo uma escala de comprimento maior do que o filtro de malha. Neste modelo, o coeficiente  $C_s$  varia no tempo e no espaço.

Aplicando-se o filtro de malha nas equações governantes, obtém-se as expressões usuais da metodologia LES, com o tensor residual  $\tau_{i,j}^k$  dado pela equação (4.106).

$$\tau_{i,j}^R = \bar{\rho} (\overline{V_i V_j} - \overline{V_i} \overline{V_j}). \quad (4.106)$$

Filtrando-se novamente as equações governantes, porém desta vez aplicando-se o filtro de teste, obtém-se o seguinte valor para o tensor residual  $T_{j,i}$ :

$$T_{i,j}^R = \bar{\rho} (\widehat{\overline{V_i V_j}} - \widehat{\overline{V_i}} \widehat{\overline{V_j}}). \quad (4.107)$$

As tensões residuais das duas filtragens relacionam-se entre si a partir da identidade de Germano, dada por:

$$\mathcal{L}_{i,j} = T_{i,j}^R - \tau_{i,j}^R. \quad (4.108)$$

Considerando que as tensões obedecem a hipótese de Boussinesq, e substituindo as expressões para a viscosidade turbulenta dada pelo modelo de Smagorinsky em (4.108), obtém-se (4.109).

$$\mathcal{L}_{i,j} = -2\bar{\rho}C_s M_{i,j}, \quad M_{i,j} = (\widehat{\Delta})^2 \|\widehat{\overline{S_{i,j}}}\| \widehat{\overline{S_{i,j}}} - (\overline{\Delta})^2 \|\overline{S_{i,j}}\| \overline{S_{i,j}}. \quad (4.109)$$

A equação (4.109) pode ser utilizada para determinar o valor de  $C_s$ . No entanto, como esta equação é tensorial, o sistema de equações é sobredeterminado. Lilly (1992) propôs uma expressão para  $C_s$  que melhor satisfaz o sistema dado por (4.109), minimizando o erro por meio de mínimos quadrados, levando a equação

$$C_s^2 = \frac{1}{2} \frac{\mathcal{L}_{i,j} M_{i,j}}{M_{i,j}^2}. \quad (4.110)$$

O modelo de Germano é mais eficiente para descrever a turbulência, porém implica em maior custo computacional.



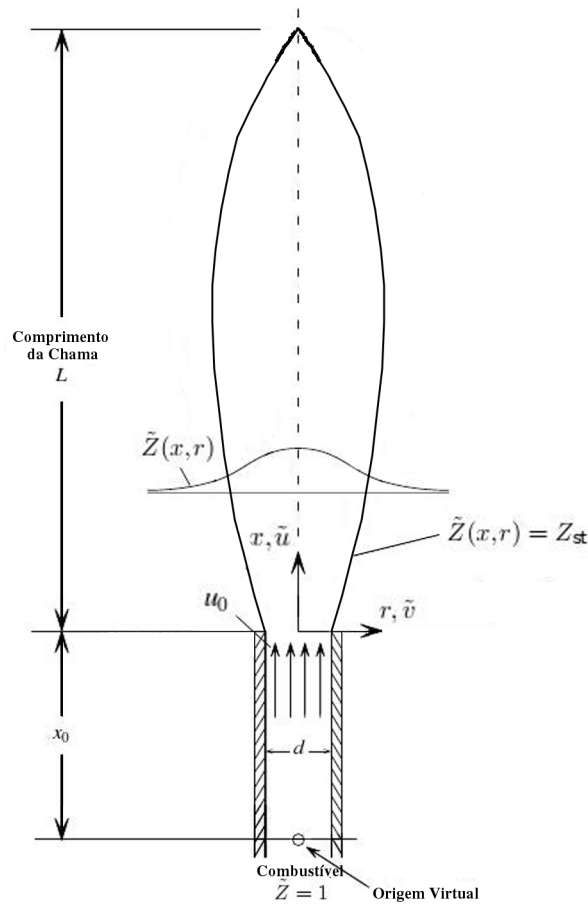


Figura 4.1: Representação esquemática de uma chama difusiva

## 4.2 Modelo adotado para o escoamento

O jato corresponde a um escoamento cisalhante livre, e pode ser definido como uma corrente de fluido de alta velocidade, forçada, sob pressão, através de um orifício ou bocal. Os jatos podem ser classificados de acordo com a geometria que os formam. Um jato é denominado redondo quando gerado através de um orifício circular ou denominado de plano quando formado por uma cavidade retangular.

Para análise, considerou-se uma chama difusiva, na qual o combustível, que sai de um bocal de diâmetro  $d$  com velocidade  $u_0$ , mistura-se com o ar ambiente por convecção e difusão, formando uma chama na forma de jato (Figura 4.1).

Escolheu-se a geometria de um jato, pelo fato desta ser representativa da classe de chamas não pré-misturadas. Tem-se, então, um processo governado pelas equações da continuidade (Eq. 4.111), quantidade de movimento (Eq. 4.112), balanço de massa por componente (Eq. 4.113), e energia (Eq. 4.114).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{V}) = 0, \quad (4.111)$$

$$\rho \left( \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \vec{V} \right) = -\vec{\nabla} P + \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} + \rho \vec{g}, \quad (4.112)$$

$$\rho \left( \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} Y_i \right) = \vec{\nabla} \cdot \left( \frac{\rho \nu}{Sc} \vec{\nabla} Y_i \right) + \dot{m}_i, \quad (4.113)$$

$$\rho \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} T \right) = \vec{\nabla} \cdot \left( c_p \frac{\rho \nu}{Pr} \vec{\nabla} T \right) + \beta T \frac{DP}{Dt} + \vec{\tau} : (\vec{\nabla} \vec{v}) - \sum_j h_j \dot{m}_j - q_R. \quad (4.114)$$

Escrevendo as equações (4.111)-(4.114) em função da média de Favre obtém-se:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\bar{\rho} \vec{V}) = 0 \quad (4.115)$$

$$\bar{\rho} \left( \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \vec{V} \right) = -\vec{\nabla} \bar{P} + \vec{\nabla} \cdot \vec{\tau} - \vec{\nabla} \cdot (\bar{\rho} \widetilde{\vec{V}'' \vec{V}''}) + \bar{\rho} \vec{g} \quad (4.116)$$

$$\bar{\rho} \left( \frac{\partial \widetilde{Y}_i}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \widetilde{Y}_i \right) = \vec{\nabla} \cdot \left( \frac{\bar{\rho} \nu}{Sc} \vec{\nabla} Y_i \right) - \vec{\nabla} \cdot (\bar{\rho} \widetilde{\vec{V}'' Y_i''}) + \bar{m}_i \quad (4.117)$$

$$\begin{aligned} \bar{\rho} c_p \left( \frac{\partial \widetilde{T}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \widetilde{T} \right) &= \vec{\nabla} \cdot \left( c_p \frac{\bar{\rho} \nu}{Pr} \vec{\nabla} T \right) - c_p \vec{\nabla} \cdot (\bar{\rho} \widetilde{\vec{V}'' T''}) + \overline{\beta T \frac{DP}{Dt}} + \\ &+ \overline{\vec{\tau} : (\vec{\nabla} \vec{v})} - \sum_j \overline{h_j \dot{m}_j} - \bar{q}_R \end{aligned} \quad (4.118)$$

Os termos  $\bar{\rho} \widetilde{\vec{V}'' Y_k''}$ ,  $\bar{\rho} \widetilde{\vec{V}'' \vec{V}''}$  e  $\bar{\rho} \widetilde{\vec{V}'' T''}$  correspondem ao transporte devido as flutuações turbulentas.

De modo a simplificar o problema, foram feitas as seguintes considerações:

- Gás ideal
- Capacidade calorífica ( $c_p$ ) constante.
- Desprezaram-se os efeitos de flutuabilidade.
- Desprezou-se o termo de dissipação viscosa ( $\vec{\tau} : \vec{\nabla} \vec{v}$ ) da equação de conservação de energia.
- Desprezou-se a transferência de calor por radiação ( $q_R$ ) da equação de conservação de energia.
- Usou-se a hipótese de camada limite, desprezando-se as derivadas de segunda ordem com relação à direção axial.
- Desprezou-se o componente de tensão viscosa ( $\bar{\tau}_{j,i}$ ) quando comparado à tensão de Reynolds ( $\bar{\rho} \widetilde{V_j'' V_i''}$ ).
- Desprezaram-se as componentes de transporte molecular  $\frac{\bar{\rho} \nu}{Sc} \vec{\nabla} Y_i$  e  $c_p \frac{\bar{\rho} \nu}{Pr} \vec{\nabla} T$  comparadas as componentes de transporte turbulento  $\bar{\rho} \widetilde{\vec{V}'' Y_i''}$  e  $\bar{\rho} \widetilde{\vec{V}'' T''}$ .

- Utilizou-se a hipótese de Boussinesq (CEBECI, 2004), que considera a tensão de Reynolds proporcional ao gradiente de velocidades, de modo similar à tensão viscosa, como:

$$\overline{\rho \vec{V}'' \vec{V}''} = -\overline{\rho \nu_t} \left[ \vec{\nabla} \vec{V} + \left( \vec{\nabla} \vec{V} \right)^T - \frac{2}{3} \left( \vec{\nabla} \cdot \vec{V} \right) \vec{I} \right] + \frac{2}{3} \overline{\rho k} \vec{I}, \quad (4.119)$$

onde  $\nu_t$  é a viscosidade turbulenta,  $\tilde{k}$  corresponde a energia cinética turbulenta e  $\vec{I}$  é o tensor identidade. De modo a simplificar o sistema, a expressão (4.119) foi reduzida para:

$$\overline{\rho \vec{V}'' \vec{V}''} = -\overline{\rho \nu_t} \left( \vec{\nabla} \vec{V} \right). \quad (4.120)$$

- Usou-se a hipótese de Boussinesq para as componentes de transporte turbulento, de acordo com as equações (4.121) e (4.122).

$$\overline{\rho \vec{V}'' Y''} = -\frac{\overline{\rho \nu_t}}{Sc_t} \vec{\nabla} \tilde{Y}_i, \quad (4.121)$$

$$\overline{\rho \vec{V}'' T''} = -\frac{\overline{\rho \nu_t}}{Pr_t} \vec{\nabla} \tilde{T}. \quad (4.122)$$

Realizando-se estas simplificações, obtém-se o seguinte sistema de equações, escrito em coordenadas cartesianas:

$$\frac{\partial \overline{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\rho \tilde{V}_j} \right) = 0, \quad (4.123)$$

$$\overline{\rho} \left( \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial t} + \tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} \right) = -\frac{\partial \overline{P}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \overline{\rho \nu_t} \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} \right), \quad (4.124)$$

$$\overline{\rho} \left( \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial t} + \tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\overline{\rho \nu_t}}{Sc} \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x_j} \right) + \overline{\dot{m}_k}, \quad (4.125)$$

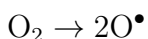
$$\overline{\rho c_p} \left( \frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} + \tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} \right) = c_p \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\overline{\rho \nu_t}}{Pr} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} \right) - \sum_k \overline{h_k \dot{m}_k}. \quad (4.126)$$

### 4.3 Modelo para a cinética química

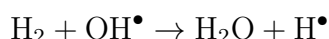
A cinética química que rege o processo de combustão é bastante complexa, sendo que essa complexidade tende a aumentar de acordo com o tamanho da molécula de combustível. Por exemplo, a combustão do iso-octano é gerada por milhares de reações elementares, onde participam centenas de espécies químicas. Mesmo para hidrocarbonetos mais simples, o número de reações é elevado.

A cinética da combustão é composta por um mecanismo radicalar. Um mecanismo radicalar é composto basicamente pelas etapas:

- Iniciação – são reações que resultam em um aumento líquido no número de radicais livres. Estão englobadas nesta definição as reações em que há formação de radicais a partir de espécies estáveis, bem como reações em que radicais reagem com espécies estáveis para formação de mais radicais.



- Propagação – corresponde a reações em que o número de radicais permanece o mesmo.



- Terminação – ocorre quando há uma diminuição do número de radicais. Geralmente envolve a formação de uma espécie estável a partir de dois radicais.



### 4.3.1 Mecanismos Reduzidos

Existem diversos métodos para obtenção de mecanismos cinéticos reduzidos como a hipótese de regime permanente e a de equilíbrio parcial (PETERS; ROGG, 1993), análise de sensibilidade (TURÁNYI et al., 1989), método de conectividade (TOMLIN et al., 1992; ZSÉLY et al., 2003), método de conectividade para minimização do erro de simulação (NAGY; TURÁNYI, 2009), entre outros.

Neste trabalho, serão abordados os métodos que utilizam a hipótese de regime permanente, equilíbrio parcial e análise de sensibilidade.

A hipótese de regime permanente pode ser interpretada, em termos físicos, como sendo o caso no qual a velocidade com que a espécie  $i$  é consumida é muito mais rápida do que a velocidade pela qual é formada. Assim, a sua concentração sempre permanece muito menor que as dos reagentes iniciais e produtos finais (WILLIAMS, 2000). Como a concentração permanece pequena, a sua derivada no tempo também se mantém pequena:

$$\frac{d[C_i]}{dt} = \sum_{k=1}^h \nu_{ik} W_k \approx 0,$$

onde  $W_k$  corresponde à taxa da reação  $k$ . Esta metodologia tem grande potencial para chamadas de hidrocarbonetos, pois a química de chamadas, para a maioria destes compostos, origina-se de cadeias de reações onde cada espécie intermediária é produzida e consumida por apenas algumas reações principais.

Na hipótese de equilíbrio parcial, considera-se a velocidade de reação direta semelhante à inversa para um grupo de reações. Esta hipótese é aplicável para reações que possuem ambas as velocidades elevadas. Assim, assume-se que estas reações estão em equilíbrio  $\left(\frac{r_d - r_i}{r_d + r_i} \approx 0\right)$ , e pode-se escrever a concentração dos componentes em função dos coeficientes das reações direta e inversa.

O emprego da hipótese de regime permanente e de equilíbrio parcial consiste, basicamente, nos passos:

1. Estimar a ordem de magnitude das taxas das reações do mecanismo detalhado, e identificar a cadeia principal.
2. Aplicar a hipótese de equilíbrio parcial
3. Aplicar a hipótese de regime permanente para as espécies que são consumidas rapidamente.
4. Identificar as reações globais e suas principais taxas.
5. Justificar as hipóteses através de análise assintótica.
6. Identificar as limitações da estratégia adotada.

Estas hipóteses são bastante úteis para simplificar o sistema de equações cinéticas, minimizando o tempo computacional exigido para sua solução. No entanto, esse método apresenta algumas desvantagens (MASS; POPE, 1992):

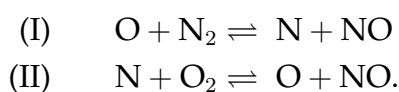
- Para cada sistema de combustível/oxidante, e para cada ordem de redução (2 passos, 4 passos), é necessário tempo e trabalho humano consideráveis para desenvolvimento do método.
- As estimativas de erro ou limites de aplicabilidade só podem ser obtidos por comparação entre resultados de ambos os mecanismos (detalhado e reduzido), mas não a partir do próprio método.

### **Mecanismo reduzido para produção de $NO_x$**

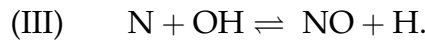
Para combustíveis que não possuem nitrogênio em sua composição química, os óxidos de nitrogênio são formados, basicamente, por três mecanismos distintos, que envolvem o nitrogênio presente no ar: mecanismo de Zel'dovich, mecanismo de  $NO_x$  imediato (*prompt*  $NO_x$ ) e mecanismo com óxido nitroso ( $N_2O$ ) como intermediário. Existem também alguns estudos que apontam para um quarto mecanismo envolvendo o radical NNH (BOZZELLI; DEAN, 1995; HAYHURST; HUTCHINSON, 1998).

#### **— Mecanismo de Zel'dovich:**

O mecanismo de Zel'dovich, também chamado de mecanismo térmico, é importante para altas temperaturas de queima e aplicável para uma ampla gama de taxas de equivalência. Ele consiste nas reações:



Uma terceira reação também pode ser inserida a esse mecanismo, formando o mecanismo de Zel'dovich estendido.



De modo geral, esse mecanismo perde sua relevância para temperaturas de queima inferiores a 1800 K (TURNS, 2000). Os parâmetros cinéticos dessas reações são apresentados na Tabela 4.1, tanto para as reações diretas quanto para as inversas. Esses parâmetros são empregados na equação de Arrhenius modificada

$$K = AT^\beta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4.127)$$

onde  $A$  corresponde ao fator de frequência,  $T$  à temperatura,  $\beta$  ao expoente da temperatura,  $E$  à energia de ativação e  $R$  à constante universal dos gases.

**Tabela 4.1:** Parâmetros cinéticos do mecanismo de Zel'dovich estendido (TURNS, 2000).

Reação	A (m <sup>3</sup> /(kmol s))	$\beta$	E/R (K)
(I) <sup>d</sup>	1,8 10 <sup>11</sup>	0	38370
(I) <sup>i</sup>	3,8 10 <sup>10</sup>	0	425
(II) <sup>d</sup>	1,8 10 <sup>7</sup>	1	4680
(II) <sup>i</sup>	3,8 10 <sup>6</sup>	1	20820
(III) <sup>d</sup>	7,1 10 <sup>10</sup>	0	450
(III) <sup>i</sup>	1,7 10 <sup>11</sup>	0	24560

A reação I possui energia de ativação elevada, sendo dependente fortemente da temperatura.

O mecanismo de Zel'dovich está acoplado ao mecanismo de queima do combustível pelas espécies O e OH. No entanto, a cinética de formação de NO por Zel'dovich é muito mais lenta do que a taxa de oxidação do combustível principal, de maneira que estes dois mecanismos podem ser tratados separadamente, já que a maior parte do NO é formado após a conclusão da combustão. Neste caso, pode-se assumir que as concentrações de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, OH e O são iguais ao seus valores de equilíbrio.

Considerando o mecanismo de Zel'dovich de duas reações, pode-se escrever as equações de balanço para as concentrações de NO e N de acordo com as expressões (4.128) e (4.129)

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = k_I C_O C_{N_2} + k_{II} C_N C_{O_2}, \quad (4.128)$$

$$\frac{dC_N}{dt} = k_I C_O C_{N_2} - k_{II} C_N C_{O_2}. \quad (4.129)$$

Neste caso, desprezaram-se as taxas das reações inversas.

Como a reação II é muito mais rápida que a reação I, pode-se assumir que o radical

N encontra-se em regime permanente, resultando.

$$\frac{dC_N}{dt} = k_I C_O C_{N_2} - k_{II} C_N C_{O_2} = 0, \quad k_{II} C_N C_{O_2} = k_I C_O C_{N_2}, \quad (4.130)$$

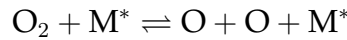
$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 2k_I C_O C_{N_2}. \quad (4.131)$$

Considerando  $C_O$ ,  $C_{N_2}$  e  $k_I$  constantes e iguais a seus valores de equilíbrio, pode-se integrar a expressão (4.131), obtendo-se uma expressão simplificada para a concentração de NO.

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 2 k_I C_{O,ref} C_{N_2,ref}. \quad (4.132)$$

A equação (4.132) pode ser empregada para calcular a concentração de NO em função do tempo. No entanto, é necessário determinar a concentração do radical O ao longo da chama, que possui valores muito baixos.

Uma alternativa para simplificar esta formulação consiste em aplicar a hipótese de equilíbrio parcial, assumindo que o radical O encontra-se em equilíbrio com as moléculas de  $O_2$  pela reação:



e assim,

$$K_c = \frac{C_O^2}{C_{O_2}}; \quad C_O = \sqrt{C_{O_2} K_c}. \quad (4.133)$$

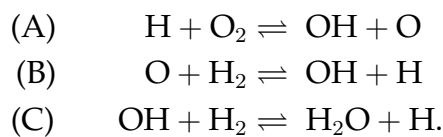
Desse modo, a expressão (4.132) pode ser descrita de acordo com a equação (4.134).

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 2 k_I \sqrt{K_c C_{O_2}} C_{N_2} \quad (4.134)$$

A altas temperaturas, o equilíbrio entre o oxigênio molecular e o radical O é alcançado rapidamente quando comparado com as taxas de formação de NO por Zel'dovich, de modo que há hipótese de equilíbrio parcial empregada na reação de formação de  $O_2$  é válida.

No entanto, em comparação com dados experimentais, verifica-se que o emprego da equação (4.133) subestima a concentração do radical O por um fator de até 5 vezes (WEBER, 2008). Esta discrepância é mais significativa a baixas pressões e em frentes de chamas onde os átomos de oxigênio são gerados por diversas rotas químicas e não estão completamente em equilíbrio.

Weber (2008) propôs uma melhor aproximação para a concentração de radicais O mediante o emprego da hipótese de equilíbrio parcial para o sistema de reações:



Desse modo, obtém-se as relações:

$$K_{c,A} = \frac{C_{OH}C_O}{C_H C_{O_2}}, \quad (4.135)$$

$$K_{c,B} = \frac{C_{OH}C_H}{C_O C_{H_2}}, \quad (4.136)$$

$$K_{c,C} = \frac{C_{H_2O}C_H}{C_{OH}C_{H_2}}. \quad (4.137)$$

onde  $K_{c,A}$ ,  $K_{c,B}$  e  $K_{c,C}$  correspondem as constantes de equilíbrio das reações A, B e C, respectivamente.

Empregando-se as equações (4.135), (4.136) e (4.137) pode-se expressar as concentrações dos radicais O, H e OH em função das concentração das espécies estáveis:

$$C_O = K_{c,A} K_{c,C} \left( \frac{C_{O_2} C_{H_2}}{C_{H_2O}} \right), \quad (4.138)$$

$$C_H = K_{c,A}^{-1/2} K_{c,B}^{-1/2} K_{c,C}^{-1/2} \left( \frac{C_{O_2}^{1/2} C_{H_2}^{3/2}}{C_{H_2O}} \right), \quad (4.139)$$

$$C_{OH} = K_{c,A}^{1/2} K_{c,B}^{1/2} C_{O_2}^{1/2} C_{H_2}^{1/2}. \quad (4.140)$$

Substituindo a expressão (4.138) na equação (4.132), obtém-se uma expressão para a produção de NO:

$$\frac{dC_{NO}}{dt} = 2 k_I K_{c,A} K_{c,C} \left( \frac{C_{O_2} C_{H_2} C_{N_2}}{C_{H_2O}} \right). \quad (4.141)$$

A equação (4.141) fornece uma estimativa mais precisa para a taxa de formação de NO do que a expressão (4.132) obtida anteriormente. Deste modo, a equação (4.141) será empregada no presente trabalho para determinação da geração de NO em chamas de metanol e etanol.

Para efeitos práticos, é importante conhecer a taxa total de produção de NO na chama. Para determinação desta grandeza, deve-se integrar a taxa volumétrica de formação de NO ao longo da coordenada radial e do comprimento da chama. Portanto, a taxa total de produção de NO na chama ( $g/s$ ) pode ser definida como:

$$G_{NO} = \iiint_V \dot{\omega} dV \quad (4.142)$$

onde  $\dot{\omega}$  corresponde à taxa de geração de NO por unidade de volume:

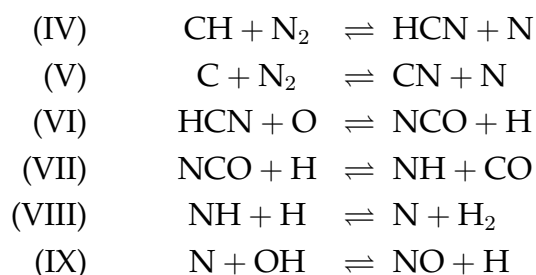
$$\dot{\omega} = W_{NO} \frac{dC_{NO}}{dt}. \quad (4.143)$$

— Mecanismo de  $NO_x$  imediato:



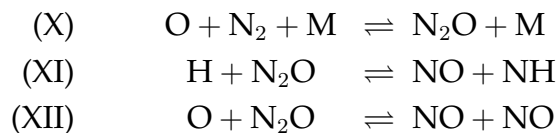
O mecanismo de  $\text{NO}_x$  imediato (*prompt*  $\text{NO}_x$ ), também chamado de mecanismo de Fenimore, é formado por reações de radicais de hidrocarbonetos com nitrogênio molecular (FENIMORE, 1971). A formação de NO é mais rápida quando comparada ao mecanismo de Zel'dovich e ocorre nos estágios iniciais da combustão, sendo preponderante para combustão a temperaturas mais baixas em chamas ricas em combustível.

Nesse mecanismo, radicais de hidrocarbonetos reagem com o nitrogênio molecular formando aminas e cianetos. Estes compostos são transformados em intermediários que levam à formação de NO, de acordo com as reações:



#### — Mecanismo com $\text{N}_2\text{O}$ como intermediário:

O mecanismo com óxido nitroso como intermediário é relevante para chamas pobres em combustível a baixas temperaturas. Este mecanismo é descrito como:



A formação de óxido nítrico por esse mecanismo torna-se mais importante à medida que a razão ar-combustível diminui, a temperatura dos gases queimados diminui ou a pressão do sistema aumenta (BOWMAN, 1992).

#### Mecanismo reduzido para o hidrogênio

O mecanismo de combustão para o hidrogênio está contido dentro do mecanismo de Marinov (1999) para o etanol. Este mecanismo corresponde a 20 reações elementares descritas no Apêndice A.

De acordo com essas reações, pode-se escrever as equações algébricas de balanço expressas desde (4.144) até (4.151):

$$L[\text{C}_H] = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \omega_4 - \omega_6 - \omega_7 - \omega_8 - 2\omega_{11} - \omega_{12} - \omega_{13} - \omega_{17} + \omega_{18} \quad (4.144)$$

$$L[\text{C}_{OH}] = -\omega_1 - \omega_2 + \omega_3 - \omega_5 + 2\omega_6 + \omega_9 - 2\omega_{10} - \omega_{12} + \omega_{13} - 2\omega_{16} + \omega_{18} + \omega_{19} - \omega_{20} \quad (4.145)$$

$$L[C_O] = -\omega_2 - \omega_3 + \omega_8 - \omega_9 + \omega_{10} - \omega_{13} - 2\omega_{14} - \omega_{19} \quad (4.146)$$

$$L[C_{H_2}] = -\omega_1 - \omega_3 + \omega_7 + \omega_{11} + \omega_{17} \quad (4.147)$$

$$L[C_{O_2}] = \omega_2 - \omega_4 + \omega_5 + \omega_7 + \omega_9 + \omega_{14} + \omega_{15} \quad (4.148)$$

$$L[C_{H_2O}] = \omega_1 + \omega_5 + \omega_8 + \omega_{10} + \omega_{12} + \omega_{18} + \omega_{20} \quad (4.149)$$

$$L[C_{HO_2}] = \omega_4 - \omega_5 - \omega_6 - \omega_7 - \omega_8 - \omega_9 - 2\omega_{15} + \omega_{17} + \omega_{19} + \omega_{20} \quad (4.150)$$

$$L[C_{H_2O_2}] = \omega_{15} + \omega_{16} - \omega_{17} - \omega_{18} - \omega_{19} - \omega_{20} \quad (4.151)$$

onde  $L[C_i]$  corresponde ao operador diferencial linear e  $\omega_k$  representa a taxa da reação  $k$ .

Eliminando as reações de consumo mais rápidas:  $\omega_6$  para consumo de  $HO_2$ ,  $\omega_{12}$  para consumo de  $OH$ ,  $\omega_{13}$  para consumo de  $O_2$ , e  $\omega_{20}$  para consumo de  $H_2O_2$ , pode-se expressar as combinações lineares entre os operadores diferenciais dadas por (4.152), (4.153), (4.154) e (4.155).

$$L[C_H] + (-L[C_{OH}] - 2L[C_O] - 3L[C_{HO_2}] - 2L[C_{H_2O_2}]) = 2\omega_1 + 4\omega_2 + 2\omega_3 + \quad (4.152)$$

$$-4\omega_4 + 4\omega_5 + 2\omega_7 + 4\omega_9 - 2\omega_{11} + 4\omega_{14} + 4\omega_{15} - 2\omega_{17}$$

$$L[C_{H_2}] = -\omega_1 - \omega_3 + \omega_7 + \omega_{11} + \omega_{17} \quad (4.153)$$

$$L[C_{O_2}] = \omega_2 - \omega_4 + \omega_5 + \omega_7 + \omega_9 + \omega_{14} + \omega_{15} \quad (4.154)$$

$$L[C_{H_2O}] + (L[C_{OH}] + L[C_O] + 2L[C_{HO_2}] + 2L[C_{H_2O_2}]) = -2\omega_2 + 2\omega_4 - 2\omega_5 + \quad (4.155)$$

$$-2\omega_7 - 2\omega_9 - 2\omega_{14} - 2\omega_{15}$$

Definindo as variáveis  $\omega_I$  e  $\omega_{II}$  em função das taxas do mecanismo detalhado:

$$\omega_I = -\omega_2 + \omega_4 - \omega_5 - \omega_7 - \omega_9 - \omega_{14} - \omega_{15}, \quad (4.156)$$

$$\omega_{II} = -\omega_1 - 3\omega_2 - \omega_3 + 3\omega_4 - 3\omega_5 - 2\omega_7 - 3\omega_9 + \omega_{11} - 3\omega_{14} + \quad (4.157)$$

$$-3\omega_{15} + \omega_{17},$$

e aplicando a hipótese de estado permanente para  $OH$ ,  $O$ ,  $HO_2$  e  $H_2O_2$ , ou seja, considerando  $L[C_{OH}] = L[C_O] = L[C_{HO_2}] = L[C_{H_2O_2}] = 0$ , obtém-se as expressões (4.158), (4.159), (4.160) e (4.161) para a variação das concentrações de  $H$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ , respectivamente.

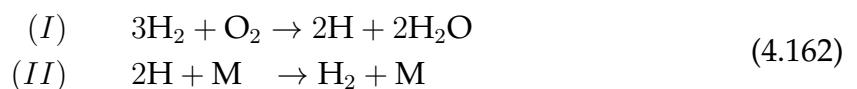
$$L[C_H] = 2\omega_I - 2\omega_{II} \quad (4.158)$$

$$L[C_{H_2}] = -3\omega_I + \omega_{II} \quad (4.159)$$

$$L[C_{O_2}] = -\omega_I \quad (4.160)$$

$$L[C_{H_2O}] = 2\omega_I \quad (4.161)$$

A estequiometria das equações de balanço (4.158), (4.159), (4.160) e (4.161) correspondem ao mecanismo global de dois passos, expresso em (4.162) (PEREIRA et al., 2012; PEREIRA et al., 2014):



Na segunda reação do mecanismo de dois passos, foi adicionado um composto inerte M que é remanescente do composto inerte que aparece na reação 5 do mecanismo detalhado. A reação (II) é de terminação, onde o único radical remanescente H é consumido. Já a reação (I) corresponde a uma reação de iniciação, onde o radical H é produzido.

### Mecanismo reduzido para metanol

Um modelo cinético detalhado para oxidação de etanol foi publicado por Marinov (1999), sendo composto por 372 reações e 56 espécies químicas.

Este mecanismo cinético detalhado foi obtido usando submecanismos para a oxidação do hidrogênio, do metano, do etileno, do etano e do propano. Seus parâmetros cinéticos foram validados utilizando-se dados experimentais obtidos em tubos de choque, medições de velocidade de queima em bombas de volume constante, e utilização de uma configuração em contrafluxo, com as vazões de ar e combustível em direções opostas.

Neste trabalho, para análise da oxidação do metanol, considerou-se as primeiras 129 reações do mecanismo de Marinov envolvendo espécies de cadeia  $C_1$ . Estas reações estão descritas no Apêndice B.

Para determinação do mecanismo reduzido, aplicou-se a análise de sensibilidade, onde avalia-se os autovalores e autovetores como forma de identificar as reações de menor importância sob o ponto de vista cinético.

O processo químico pode ser descrito como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = F(k, C), \quad (4.163)$$

onde  $C$ ,  $F$  e  $k$  são vetores que correspondem à concentração, taxa de produção das espécies e velocidade específica das reações, respectivamente.

Para avaliar as reações de maior relevância, define-se a matriz de sensibilidade como:

$$S'_{i,j} = \frac{\partial F_i}{\partial k_j}, \quad (4.164)$$

que corresponde a uma aproximação linear da variação de concentração da espécie  $i$  em um tempo  $t$  causada por uma variação diferencial da velocidade específica da reação  $j$ .

Para eliminar a influência das dimensões das variáveis na análise, emprega-se, normalmente, a matriz de sensibilidade adimensional, dada por

$$S_{i,j} = \frac{\partial (\ln(F_i))}{\partial (\ln(k_j))} = \frac{k_j}{F_i} \frac{\partial F_i}{\partial k_j}. \quad (4.165)$$

O autovetores da matriz  $S^T S$  identificam grupos de parâmetros enquanto os autovalores fornecem informações sobre a eficácia destes grupos para a variação da con-

centração das espécies (PIMENTEL; ARBILLA, 1999). Uma reação é considerada importante se pertencer a um elemento significativo de um autovetor associado a um autovalor elevado.

Portanto, deve-se estabelecer valores de corte para os autovalores e autovetores, onde elementos abaixo desses valores são eliminados do mecanismo. Jazbec et al. (2000) definiram, para uma chama pobre de metano (2%), valores de corte de 0,2 para o autovetor e de  $10^{-4}$  para o autovalor.

Utilizando-se valores de corte maiores, obtém-se mecanismos mais reduzidos. No entanto, ao iniciar o processo de redução, não se conhece previamente o valor de corte que remova todas as reações redundantes e que mantenha informações importantes do mecanismo detalhado. Para encontrar o valor de corte mais eficiente, Wang e Jin (2000) propuseram o seguinte algoritmo:

1. Definir valores de corte iniciais para os autovalores e autovetores de  $S^T S$
2. Simular o modelo de combustão utilizando-se o mecanismo detalhado.
3. Empregar o método de análise de sensibilidade de acordo com os valores de corte definidos anteriormente.
4. Simular a combustão do mecanismo reduzido e comparar com os resultados do mecanismo detalhado.
5. Se a discrepância das duas simulações estiver dentro da tolerância desejada, aumentar os valores de corte.
6. Repetir o procedimento até que os valores limites ideais sejam obtidos, ou se obtenha o tamanho de mecanismo reduzido desejado.

Para auxiliar na obtenção de um mecanismo reduzido para o metanol, empregou-se, neste trabalho, o programa KINAL, que corresponde a um pacote computacional para simulação e análise de mecanismos reativos, desenvolvido por Turányi (1990) em Fortran 77.

Esse pacote apresenta diversas rotinas para avaliação e modelagem de mecanismos reativos. Entre suas funções, ele possui a rotina PROC que fornece a matriz de sensibilidade do sistema e propõe um mecanismo reduzido de acordo com os valores de corte especificados na simulação para os autovalores e autovetores da matriz de sensibilidade.

Com o auxílio desta ferramenta, obteve-se o mecanismo de 16 passos para metanol, mostrado na Tabela 4.2. Os coeficientes  $A$ ,  $\beta$  e  $Ea$  correspondem a parâmetros da equação de Arrhenius modificada, descrita pela expressão (4.127).

**Tabela 4.2:** Mecanismo reduzido de 16 passos para metanol.

	<b>Reação</b>	<b>A</b>	$\beta$	<b>Ea</b>
1	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	$2,05 \cdot 10^{16}$	1,52	-600

Tabela 4.2: Mecanismo reduzido de 16 passos para metanol.

	Reação	A	$\beta$	Ea
2	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$5,13 \cdot 10^5$	2,13	2450
3	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,08 \cdot 10^4$	2,55	10530
4	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2,41 \cdot 10^{14}$	0,00	4017
5	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$7,43 \cdot 10^8$	1,18	0
6	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	$2,71 \cdot 10^{10}$	1,18	-469
7	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	$1,80 \cdot 10^{10}$	0,00	2384
8	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$1,40 \cdot 10^5$	1,95	-6347
9	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$	$3,14 \cdot 10^{19}$	-1,37	51860
10	$2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$5,94 \cdot 10^{17}$	-0,66	53150
11	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2,16 \cdot 10^8$	1,51	83430
12	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,89 \cdot 10^{13}$	0,00	-500
13	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}$	$1,92 \cdot 10^{14}$	0,00	16440
14	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$1,48 \cdot 10^{12}$	0,60	0
15	$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$	$9,35 \cdot 10^8$	1,51	10580
16	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$5,08 \cdot 10^4$	2,67	96292

### Mecanismo reduzido para etanol

Para estudo das reações envolvidas na combustão de etanol, utilizou-se o modelo cinético detalhado de Marinov (1999) composto por 372 reações, apresentadas no Apêndice B.

Analisando a ordem de magnitude das velocidades das reações envolvidas, considerando  $T = 800\text{K}$ , pode-se determinar o caminho preferencial para a oxidação do etanol, apresentado na Figura 4.2.

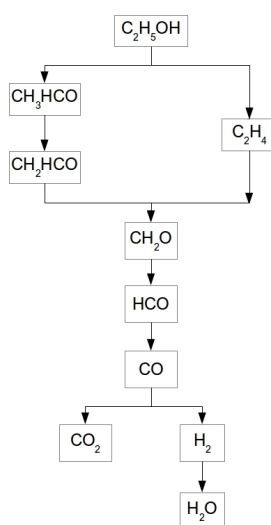


Figura 4.2: Caminho preferencial para combustão de etanol.

Para determinação de um mecanismo reduzido, aplicou-se o método de análise de sensibilidade, de modo a eliminar as reações e espécies menos importantes do ponto de vista cinético. Desse modo, obteve-se um mecanismo de 21 passos, mostrado na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Mecanismo reduzido de 21 passos para etanol.

	<b>Reação</b>	<b>A</b>	$\beta$	<b>Ea</b>
1	$C_2H_5OH + M \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$4,80 \cdot 10^{12}$	0,09	98036
2	$C_2H_5OH + M \rightarrow CH_3HCO + H_2$	$9,20 \cdot 10^{11}$	0,09	97507
3	$CH_3HCO + HO_2 \rightarrow CH_2HCO + H_2O_2$	$2,30 \cdot 10^{11}$	0,40	14864
4	$CH_2HCO + H \rightarrow CH_3 + HCO$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
5	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	$2,00 \cdot 10^{12}$	0,00	5936
6	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + H_2O$	$1,70 \cdot 10^{29}$	-5,31	6500
7	$CH_3 + OH \rightarrow CH_2 + H_2O$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	550
8	$CH_2 + OH \rightarrow CH_2O + H$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
9	$CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$	$7,43 \cdot 10^8$	1,18	0
10	$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$	$2,71 \cdot 10^{10}$	1,18	-469
11	$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$1,40 \cdot 10^5$	1,95	-6347
12	$CO + HO_2 \rightarrow CO_2 + OH$	$2,80 \cdot 10^{13}$	0,00	22934
13	$H_2O_2 + M \rightarrow 2OH + M$	$1,69 \cdot 10^{23}$	-1,37	51860
14	$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$5,94 \cdot 10^{17}$	-0,66	53150
15	$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$1,16 \cdot 10^8$	1,51	83430
16	$H + O_2 \rightarrow O + OH$	$1,92 \cdot 10^{14}$	0,00	16440
17	$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$1,48 \cdot 10^{12}$	0,60	0
18	$HO_2 + H \rightarrow H_2 + O_2$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0,00	693.1
19	$H + H_2O \rightarrow OH + H_2$	$1,50 \cdot 10^{08}$	1,51	10580
20	$H_2O + O \rightarrow 2OH$	$1,47 \cdot 10^{10}$	1,14	16990
21	$O + H_2 \rightarrow OH + H$	$5,08 \cdot 10^4$	2,67	96292

Para chamas difusivas, aproximadamente 70% do etanol passa pelo ramo de formação de acetileno ( $C_2H_4$ ), representada pela reação 1 (SAXENA; WILLIAMS, 2007).

# Capítulo 5

## Procedimento de Solução

Neste capítulo, será abordado o procedimento numérico empregado na integração das equações diferenciais governantes da chama difusiva.

Considerando uma chama difusiva sob forma de um jato turbulento, as equações governantes correspondem à continuidade (Eq. 5.1), conservação de quantidade de movimento na direção  $x$  (Eq. 5.2), conservação de quantidade de movimento na direção  $y$  (Eq. 5.3), balanço de massa por componente (Eq. 5.4) e energia (Eq. 5.5), escritas em coordenadas cartesianas bidimensionais em termos da média de Favre.

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\bar{\rho} \tilde{u}) + \frac{\partial}{\partial y} (\bar{\rho} \tilde{v}) = 0 \quad (5.1)$$

$$\bar{\rho} \left( \frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} + \tilde{u} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} \right) = -\frac{\partial \bar{P}}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \left( \bar{\rho} \nu_t \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} \right) \quad (5.2)$$

$$\bar{\rho} \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial t} + \tilde{u} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial y} \right) = -\frac{\partial \bar{P}}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \left( \bar{\rho} \nu_t \frac{\partial \tilde{v}}{\partial y} \right) \quad (5.3)$$

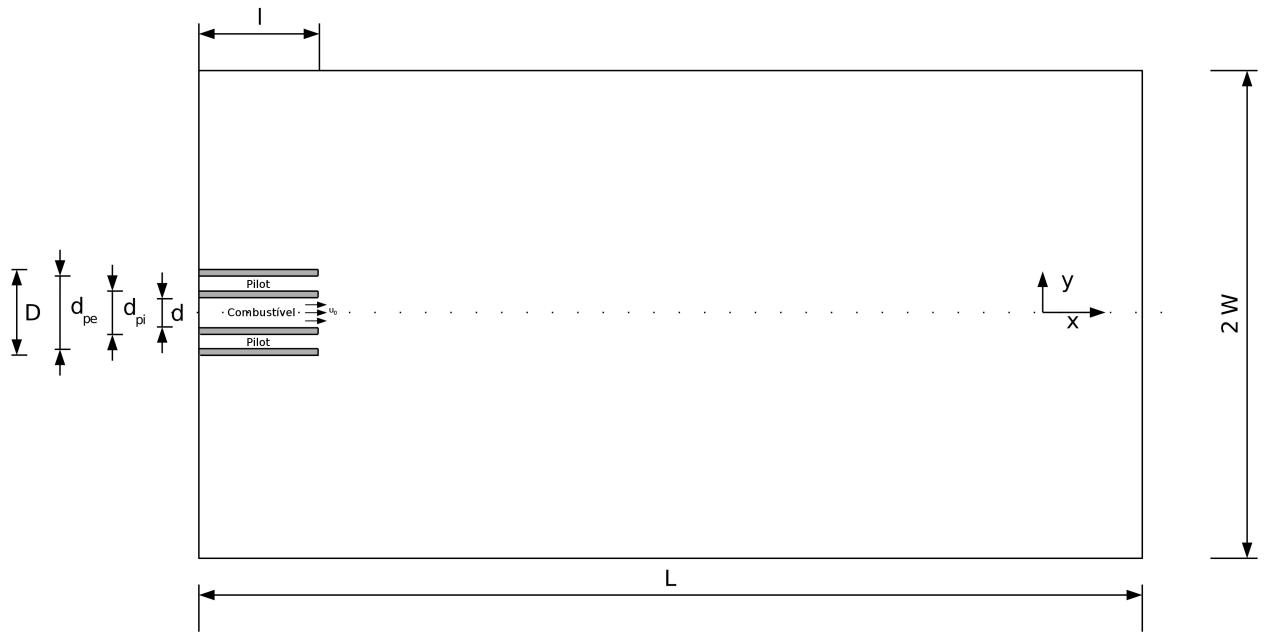
$$\bar{\rho} \left( \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial t} + \tilde{u} \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\bar{\rho} \nu_t}{Sc} \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial y} \right) + \overline{\dot{m}_k} \quad (5.4)$$

$$\bar{\rho} c_p \left( \frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} + \tilde{u} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial y} \right) = c_p \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\bar{\rho} \nu_t}{Pr} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial y} \right) - \sum_k \overline{h_k \dot{m}_k} \quad (5.5)$$

A Figura 5.1 apresenta um esboço do domínio computacional empregado, onde há a presença de um queimador de comprimento  $l$  e diâmetro  $d$  dentro de um retângulo de dimensões  $L$  e  $2W$ .

De modo a estabilizar a chama, foi colocado em torno do jato um *pilot* ( $y_{pi} < |y| < y_{pe}$ ), que consiste em pequenas chamas que servem para estabilizar a chama principal, de modo a ancorá-la próximo ao ponto de injeção de combustível. O tempo de contato entre a chama *pilot* e a mistura é irrelevante, pois é comum que o *pilot* seja mantido aceso continuamente, o que resulta em um tempo de contato infinito.

Entre as chamas com estabilizador na forma *pilot*, a Sandia D é uma das mais empregadas (PITSCH; STEINER, 2000; BARLOW; FRANK, 2003; SCHNEIDER et al., 2003;



**Figura 5.1:** Esboço do queimador.

SHEIKHI et al., 2005) quando se fazem comparações. Um esquema deste tipo de queimador é apresentado na Figura 5.2.

Empregou-se na simulação as mesmas dimensões do queimador empregado em Barlow e Frank (2003), que correspondem a:

$$d = 7,2 \text{ mm} \quad (5.6)$$

$$d_{pi} = 7,7 \text{ mm} \quad (5.7)$$

$$d_{pe} = 18,2 \text{ mm} \quad (5.8)$$

$$D = 18,9 \text{ mm} \quad (5.9)$$

$$L = 240 d \quad (5.10)$$

$$u_0 = 29,8 \text{ m/s} \quad (5.11)$$

$$T_0 = T_\infty = 300 \text{ K} \quad (5.12)$$

## 5.1 Condições iniciais e de contorno

Para a resolução de um sistema de equações diferenciais necessita-se que sejam definidas as condições iniciais e de contorno. Foram empregadas as condições de contorno de Dirichlet, onde a variável é conhecida na fronteira do sistema, e de Neumann, onde a taxa da variável é conhecida. As condições de contorno empregadas estão escritas segundo as relações (5.13)-(5.28).



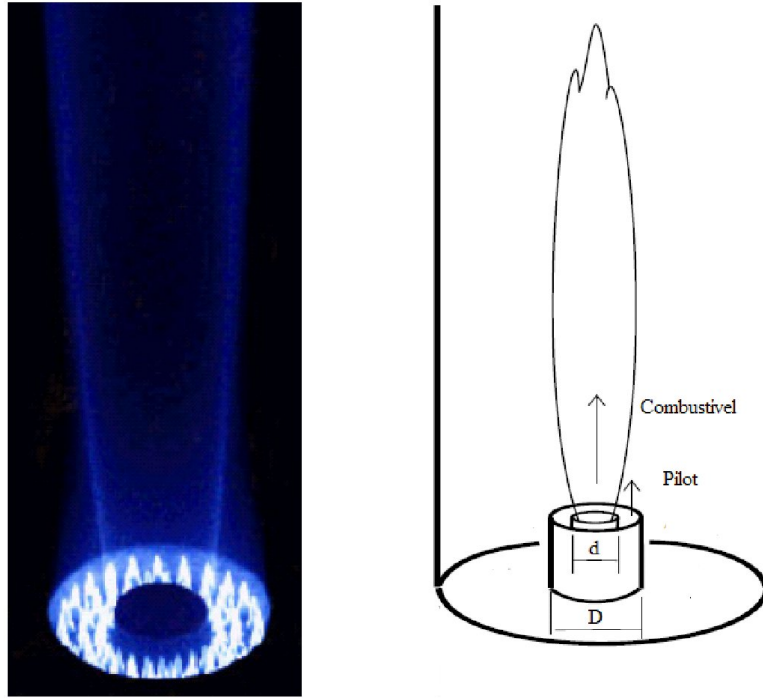


Figura 5.2: Chama Sandia D (BARLOW; FRANK, 2003).

— Para  $x = 0$ :

$$\tilde{u}(0, y, t) = \begin{cases} -\frac{6u_0}{d^2} (y + d/2) (y - d/2), & |y| \leq d/2 \\ 0, & d/2 < |y| \leq d_{pi}/2 \\ 0,23u_0, & d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ 0, & |y| > d_{pe}/2 \end{cases} \quad (5.13)$$

$$\tilde{v}(0, y, t) = 0 \quad (5.14)$$

$$\tilde{Y}_F(0, y, t) = \begin{cases} Y_{F,1}, & |y| \leq d/2 \\ 0, & d/2 < |y| \leq d_{pi}/2 \\ Y_{F,1}, & d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ 0, & |y| > d_{pe}/2 \end{cases} \quad (5.15)$$

$$\tilde{Y}_{O_2}(0, y, t) = \begin{cases} 0, & |y| \leq d_{pe}/2 \\ Y_{O_2,2}, & |y| > D/2 \end{cases} \quad (5.16)$$

$$\tilde{T}(0, y, t) = \begin{cases} T_0, & |y| \leq d/2 \\ T_0, & d/2 < |y| \leq d_{pi}/2 \\ T_{pilot}, & d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ T_\infty, & |y| > d_{pe}/2 \end{cases} \quad (5.17)$$

$$\bar{\rho}(0, y, t) = \begin{cases} \rho_0, & |y| \leq d/2 \\ \rho_0, & d/2 < |y| \leq d_{pi}/2 \\ \rho_{pilot}, & d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ \rho_\infty, & |y| > d_{pe}/2 \end{cases} \quad (5.18)$$

— Para  $x \leq l$  e  $|y| \leq D/2$ :

$$\tilde{u}(x, y, t) = \begin{cases} -\frac{6u_0}{d^2} (y + d/2)(y - d/2), & |y| \leq d/2 \\ 0, & d/2 < |y| \leq d_{pi}/2 \\ 0,23u_0, & d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ 0, & d_{pe}/2 < |y| \leq D/2 \end{cases} \quad (5.19)$$

$$\tilde{v}(x, y, t) = 0 \quad (5.20)$$

$$\tilde{Y}_F(x, y, t) = \begin{cases} Y_{F,1}, & |y| \leq d/2 \\ 0, & d/2 < |y| \leq d_{pi}/2 \\ Y_{F,1}, & d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ 0, & d_{pe}/2 < |y| \leq D/2 \end{cases} \quad (5.21)$$

$$\tilde{Y}_{O_2}(x, y, t) = 0 \quad (5.22)$$

$$\tilde{T}(x, y, t) = \begin{cases} T_0, & |y| \leq d/2 \\ T_0, & d/2 < |y| \leq d_{pi}/2 \\ T_{pilot}, & d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ T_\infty, & d_{pe}/2 < |y| \leq D/2 \end{cases} \quad (5.23)$$

$$\bar{\rho}(x, y, t) = \begin{cases} \rho_0, & |y| \leq d/2 \\ \rho_0, & d/2 < |y| \leq d_{pi}/2 \\ \rho_{pilot}, & d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ \rho_\infty, & d_{pe}/2 < |y| \leq D/2 \end{cases} \quad (5.24)$$

— Para  $y = -W$ :

$$\left( \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} \right)_{(x, -W, t)} = \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial y} \right)_{(x, -W, t)} = \left( \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial y} \right)_{(x, -W, t)} = 0 \quad (5.25)$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{Y}_F}{\partial y} \right)_{(x, -W, t)} = \left( \frac{\partial \tilde{Y}_{O_2}}{\partial y} \right)_{(x, -W, t)} = \left( \frac{\partial \tilde{T}}{\partial y} \right)_{(x, -W, t)} = 0 \quad (5.26)$$

— Para  $y = W$ :

$$\left( \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} \right)_{(x, W, t)} = \left( \frac{\partial \tilde{v}}{\partial y} \right)_{(x, W, t)} = \left( \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial y} \right)_{(x, W, t)} = 0 \quad (5.27)$$

$$\left( \frac{\partial \tilde{Y}_F}{\partial y} \right)_{(x, W, t)} = \left( \frac{\partial \tilde{Y}_{O_2}}{\partial y} \right)_{(x, W, t)} = \left( \frac{\partial \tilde{T}}{\partial y} \right)_{(x, W, t)} = 0 \quad (5.28)$$

Já as condições iniciais foram definidas de acordo com expressões (5.29)-(5.34).

$$\tilde{u}(x, y, 0) = \begin{cases} -\frac{6u_0}{d^2} (y + d/2)(y - d/2), & x \leq l, |y| \leq d/2 \\ 0,23 u_0, & x \leq l, d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (5.29)$$

$$\tilde{v}(x, y, 0) = 0 \quad (5.30)$$

$$\tilde{Y}_F(x, y, 0) = \begin{cases} Y_{F,1}, & x \leq l, |y| \leq d/2 \\ Y_{F,1}, & x \leq l, d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (5.31)$$

$$\tilde{Y}_{O_2}(x, y, 0) = \begin{cases} 0, & x \leq l, |y| \leq D/2 \\ Y_{O_2,2}, & x > l \text{ ou } |y| > D/2 \end{cases} \quad (5.32)$$

$$\tilde{T}(x, y, 0) = \begin{cases} T_0, & x \leq l, |y| \leq d_{pi}/2 \\ T_{pilot}, & x \leq l, d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ T_\infty, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (5.33)$$

$$\tilde{\rho}(x, y, 0) = \begin{cases} \rho_0, & x \leq l, |y| \leq d/2 \\ \rho_{pilot}, & x \leq l, d_{pi}/2 < |y| \leq d_{pe}/2 \\ \rho_\infty, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (5.34)$$

## 5.2 Discretização das equações e métodos de integração

Para a discretização do sistema de equações diferenciais em (5.1)-(5.5), utilizou-se o método das diferenças finitas, que aproxima as derivadas por séries de Taylor. Este método possui a vantagem de ser de fácil implementação e produzir resultados satisfatórios.

Para as derivadas espaciais utilizou-se um esquema de diferenças centrais para as derivadas espaciais de primeira ordem e de segunda ordem,

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right) \Big|_{(i,j,k)} \approx \frac{(f_{(i+1,j,k)} - f_{(i-1,j,k)})}{2\Delta x}, \quad (5.35)$$

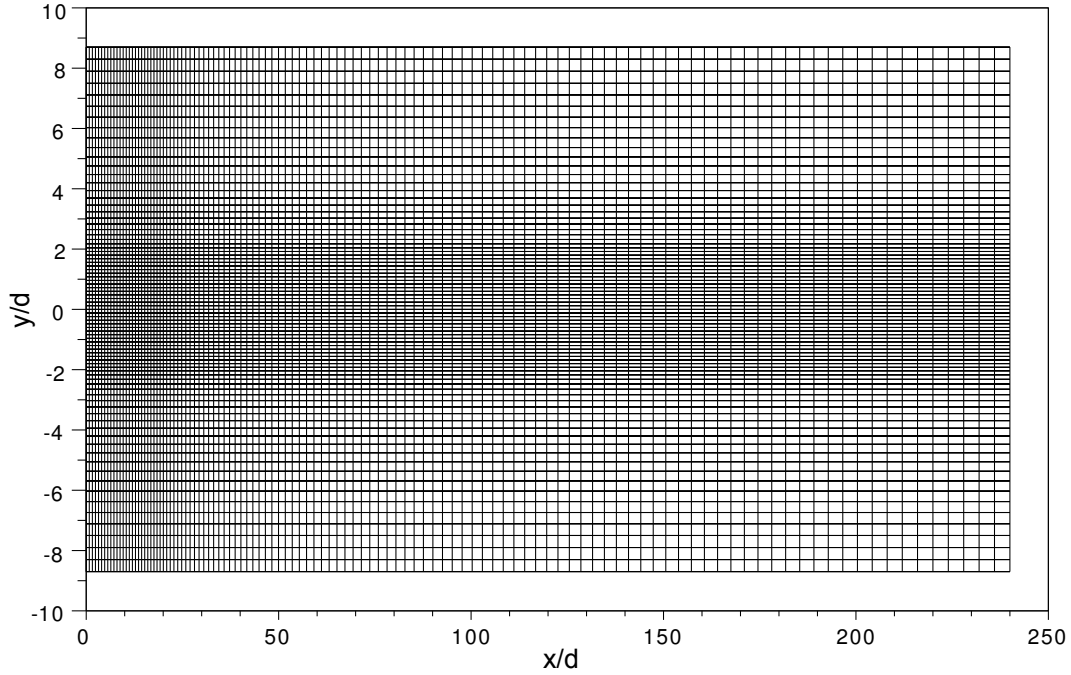
$$\left( \frac{\partial f}{\partial y} \right) \Big|_{(i,j,k)} \approx \frac{(f_{(i,j+1,k)} - f_{(i,j-1,k)})}{2\Delta y}, \quad (5.36)$$

$$\left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right) \Big|_{(i,j,k)} \approx \frac{(f_{(i,j+1,k)} - 2f_{(i,j,k)} + f_{(i,j-1,k)})}{\Delta y^2}, \quad (5.37)$$

onde se utilizou as aproximações

$$\Delta x = \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2}, \quad \Delta y = \frac{y_{j+1} - y_{j-1}}{2}. \quad (5.38)$$

Utilizou-se para a resolução numérica do problema uma malha estruturada e não uniforme, de maneira a concentrar um maior número de pontos na saída do bocal e na linha de centro do queimador. Uma representação da malha é mostrada na Figura 5.3.



**Figura 5.3:** Representação esquemática da malha empregada.

O sistema simplificado de equações diferenciais a ser integrado pode ser escrito como:

$$\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} (\bar{\rho} \tilde{u}) - \frac{\partial}{\partial y} (\bar{\rho} \tilde{v}) \quad (5.39)$$

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial t} = -\left( \tilde{u} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} \right) - \frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial \bar{P}}{\partial x} + \frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial}{\partial y} \left( \bar{\rho} \nu_t \frac{\partial \tilde{u}}{\partial y} \right) \quad (5.40)$$

$$\frac{\partial \tilde{v}}{\partial t} = -\left( \tilde{u} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{v}}{\partial y} \right) - \frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial \bar{P}}{\partial y} + \frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial}{\partial y} \left( \bar{\rho} \nu_t \frac{\partial \tilde{v}}{\partial y} \right) \quad (5.41)$$

$$\frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial t} = -\left( \tilde{u} \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial y} \right) + \frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\bar{\rho} \nu_t}{Sc} \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial y} \right) + \frac{\bar{m}_k}{\bar{\rho}} \quad (5.42)$$

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = -\left( \tilde{u} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x} + \tilde{v} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial y} \right) + \frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\bar{\rho} \nu_t}{Pr} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial y} \right) - \frac{1}{\bar{\rho} c_p} \sum_k \bar{h}_k \dot{m}_k \quad (5.43)$$

Este conjunto de equações pode ser esquematizado resumidamente como:

$$\begin{cases} \frac{\partial y}{\partial t} = F(y) \\ y(t_0) = y_0 \end{cases} \quad y = (\tilde{\rho}, \tilde{u}, \tilde{v}, \tilde{Y}_k, \tilde{T})^T \quad (5.44)$$

Entretanto, sistemas cinéticos detalhados geralmente apresentam rigidez significativa, devido à diferença existente entre as diversas escalas de tempo das espécies reativas. Isto ocasiona maior dificuldade de convergência quando do uso de métodos numéricos puramente explícitos, pois a rigidez impõe limitações severas no tamanho de passo do método numérico (SHIEH et al., 1998). Os autovalores da matriz jacobiana de  $F$  podem caracterizar a estabilidade do sistema. Geralmente, um sistema é considerado rígido quando seus autovalores diferem significativamente em magnitude (AIKEN, 1985).

Para resolução do conjunto de equações, separou-se o sistema (Eq. 5.44) em duas parcelas, uma parte rígida  $g(y)$  e outra de baixa rigidez  $f(y)$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = f(y) + g(y), \quad (5.45)$$

onde  $f(y)$  corresponde à parcela relacionada ao escoamento (advecção e difusão), enquanto  $g(y)$  corresponde aos termos fontes devido à cinética química. Por estar relacionado a parte química, o termo  $g(y)$  possui rigidez elevada devido as diferentes escalas de tempo das diversas reações envolvidas no mecanismo.

Desse modo, as duas parcelas foram definidas de acordo com as expressões (5.46) e (5.47). Para a integração do sistema de equações, optou-se por utilizar o método de Rosenbrock para  $g(y)$  e de Runge-Kutta-Fehlberg para a  $f(y)$ .

$$f(y) = \begin{bmatrix} -\frac{\partial}{\partial x_j} (\bar{\rho} \tilde{V}_j) \\ -\tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} + \frac{1}{\bar{\rho}} \left[ -\frac{\partial \bar{P}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \bar{\rho} \nu_t \frac{\partial \tilde{V}_i}{\partial x_j} \right) \right] \\ -\tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x_j} + \frac{1}{\bar{\rho}} \left[ \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\bar{\rho} \nu_t}{Sc} \frac{\partial \tilde{Y}_k}{\partial x_j} \right) \right] \\ -\tilde{V}_j \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} + \frac{1}{\bar{\rho}} \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\bar{\rho} \nu_t}{Pr} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_j} \right) \end{bmatrix}, \quad (5.46)$$

$$g(y) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{\dot{m}_k}{\bar{\rho}} \\ -\frac{1}{\bar{\rho} c_p} \sum_k \bar{h}_k \dot{m}_k \end{bmatrix}. \quad (5.47)$$

### 5.2.1 Método de Rosenbrock

O método de Rosenbrock corresponde a um Runge-Kutta semi-implícito, definido como (SANDU et al., 1997):

$$\begin{cases} \frac{dy}{dt} = F(y) \\ y(t_0) = y_0, \end{cases} \quad (5.48)$$

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^s \omega_i k_i, \quad (5.49)$$

$$k_i = F \left( y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} k_j \right) + h \frac{\partial F}{\partial y} \bigg|_{\left( y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j \right)} \sum_{j=1}^i \gamma_{ij} k_j,$$

onde  $\omega_i$ ,  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ij}$  e  $\gamma_{ij}$  são constantes definidas pelo método, cujos valores são estabelecidos de acordo com a ordem de consistência e de estabilidade desejadas, enquanto  $h$  corresponde ao tamanho de passo no tempo.

Para resolver o presente problema, utilizou-se um método de Rosenbrock de 4ª ordem com 4 estágios desenvolvido por Bui e Bui (1979). Nesta implementação, considerou-se  $\gamma_{ij} = c \delta_{i,j}$  e  $\beta_{ij} = 0$ , onde  $\delta_{i,j}$  corresponde ao delta de Kronecker.

Desse modo, o sistema pode ser escrito de acordo com (5.50) e (5.51).

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^4 \omega_i k_i, \quad (5.50)$$

$$\begin{aligned} k_1 &= A_n^{-1} F(y_n), \\ k_2 &= A_n^{-1} F(y_n + h \alpha_{21} k_1), \\ k_3 &= A_n^{-1} F(y_n + h (\alpha_{31} k_1 + \alpha_{32} k_2)), \\ k_4 &= A_n^{-1} F(y_n + h (\alpha_{41} k_1 + \alpha_{42} k_2 + \alpha_{43} k_3)), \\ A_n &= \left[ I - ch \frac{\partial F}{\partial y} \bigg|_{y_n} \right], \end{aligned} \quad (5.51)$$

onde  $I$  corresponde à matriz identidade.

Os valores das constantes  $\alpha_{ij}$ ,  $\omega_i$  e  $c$  estão definidos na Tabela 5.1.

Diferente do método de Runge-Kutta implícito, que necessita da resolução de um sistema não linear em cada passo de integração, o procedimento de Rosenbrock definido em (5.50) demanda somente a resolução de um sistema de equações lineares para cada passo, um procedimento muito mais simples quando comparado a métodos puramente implícitos (BUI, 1979).

Para controle do tamanho de passo  $h$ , uma estimativa local do erro é determinada a cada iteração. Inicialmente, determina-se  $y_{n+1}$  a partir de  $y_n$  utilizando um tamanho de

**Tabela 5.1:** Parâmetros empregados no método de Rosenbrock.

$\alpha_{21}$	-0,5	$\omega_1$	0,9451564786
$\alpha_{31}$	-0,1012236115	$\omega_2$	0,341323172
$\alpha_{32}$	0,9762236115	$\omega_3$	0,5655139575
$\alpha_{41}$	-0,3922096763	$\omega_4$	-0,8519936081
$\alpha_{42}$	0,7151140251	$c$	0,5728160625
$\alpha_{43}$	0,1430371625		

passo  $h$ . Depois, computa-se  $y_{n+1}^*$  utilizando-se duas iterações com tamanho de passo  $h/2$ . O erro é então estimado de acordo com a diferença entre estes dois valores:

$$\epsilon = \max \left( \left| \frac{y_{n+1} - y_{n+1}^*}{y_{n+1}^*} \right| \right). \quad (5.52)$$

Esta estimativa de erro é empregada para calcular o novo passo de integração (SANDU et al., 1997), de acordo com a expressão (5.53), onde  $tol$  corresponde à tolerância desejada,  $\epsilon$  é a estimativa local do erro e  $p$  a ordem do método de integração (neste caso  $p = 4$ ).

$$h_{\text{new}} = \min \left\{ h_{\text{max}}; h \min \left[ 1,5; \max \left( 0,5; 0,9 \left( \frac{tol}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{p+1}} \right) \right] \right\} \quad (5.53)$$

Se  $\epsilon \leq tol$ , a integração avança para o próximo passo, utilizando-se  $h = h_{\text{new}}$ . Caso contrário, recalcula-se novamente o passo com  $h = h_{\text{new}}$ .

## 5.2.2 Runge-Kutta-Fehlberg

Para facilitar a determinação de uma estimativa local de erro, utilizou-se a metodologia de Runge-Kutta-Fehlberg (RKF45) que determina duas aproximações de ordens diferentes para a solução, de 4° e 5° ordens, onde a aproximação de maior ordem utiliza todos os coeficientes calculados para a menor ordem. Este método é dado por:

$$\begin{aligned} k_1 &= f(y_n), \\ k_2 &= f(y_n + h\alpha_{21}k_1), \\ k_3 &= f(y_n + h(\alpha_{31}k_1 + \alpha_{32}k_2)), \\ k_4 &= f(y_n + h(\alpha_{41}k_1 + \alpha_{42}k_2 + \alpha_{43}k_3)), \\ k_5 &= f(y_n + h(\alpha_{51}k_1 + \alpha_{52}k_2 + \alpha_{53}k_3 + \alpha_{54}k_4)), \\ k_6 &= f(y_n + h(\alpha_{61}k_1 + \alpha_{62}k_2 + \alpha_{63}k_3 + \alpha_{64}k_4 + \alpha_{65}k_5)), \end{aligned} \quad (5.54)$$

$$\begin{aligned} y_{n+1} &= y_n + h \sum_{j=1}^6 \omega_j k_j + \mathcal{O}(h^4), \\ y_{n+1}^* &= y_n + h \sum_{j=1}^6 \omega_j^* k_j + \mathcal{O}(h^5), \end{aligned} \quad (5.55)$$

e o erro local pode ser estimado como:

$$\epsilon = \left( \left| \frac{y_{n+1} - y_{n+1}^*}{y_{n+1}^*} \right| \right), \quad \text{Onde} \quad |y_{n+1} - y_{n+1}^*| = \sum_{i=1}^6 h (\omega_i - \omega_i^*) k_i. \quad (5.56)$$

Os coeficientes utilizados no RKF45 estão descritos na Tabela 5.2.

**Tabela 5.2:** Parâmetros empregados no método de Runge-Kutta-Fehlberg.

$\alpha_{21}$	1/4	$\omega_1$	25/216	$\omega_1^*$	16/135
$\alpha_{31}$	3/32	$\omega_2$	0	$\omega_2^*$	0
$\alpha_{32}$	9/32	$\omega_3$	1408/2565	$\omega_3^*$	6656/12825
$\alpha_{41}$	1932/2197	$\omega_4$	2197/4104	$\omega_4^*$	28561/56430
$\alpha_{42}$	-7200/2197	$\omega_5$	-1/5	$\omega_5^*$	-9/50
$\alpha_{43}$	7296/2197	$\omega_6$	0	$\omega_6^*$	2/55
$\alpha_{51}$	439/216				
$\alpha_{52}$	-8				
$\alpha_{53}$	3680/513				
$\alpha_{54}$	-845/4101				
$\alpha_{61}$	-8/27				
$\alpha_{62}$	2				
$\alpha_{63}$	-3544/2565				
$\alpha_{64}$	1859/4104				
$\alpha_{65}$	1859/4104				

Para determinação do tamanho de passo de integração, utilizou-se a expressão (5.57), onde  $tol$  corresponde à tolerância desejada,  $\epsilon$  é a estimativa local do erro e  $p$  a ordem do método de integração ( $p = 4$ ).

$$h_{\text{new}} = \min \left\{ h_{\text{max}}; h \min \left[ 1,5; \max \left( 0,5; 0,9 \left( \frac{tol}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{p+1}} \right) \right] \right\} \quad (5.57)$$

De modo análogo a estimativa realizada no método de Rosenbrock, se  $\epsilon \leq tol$ , a integração avança para o próximo passo com  $h = h_{\text{new}}$ . Caso contrário, o passo é recalculado novamente com  $h = h_{\text{new}}$ .



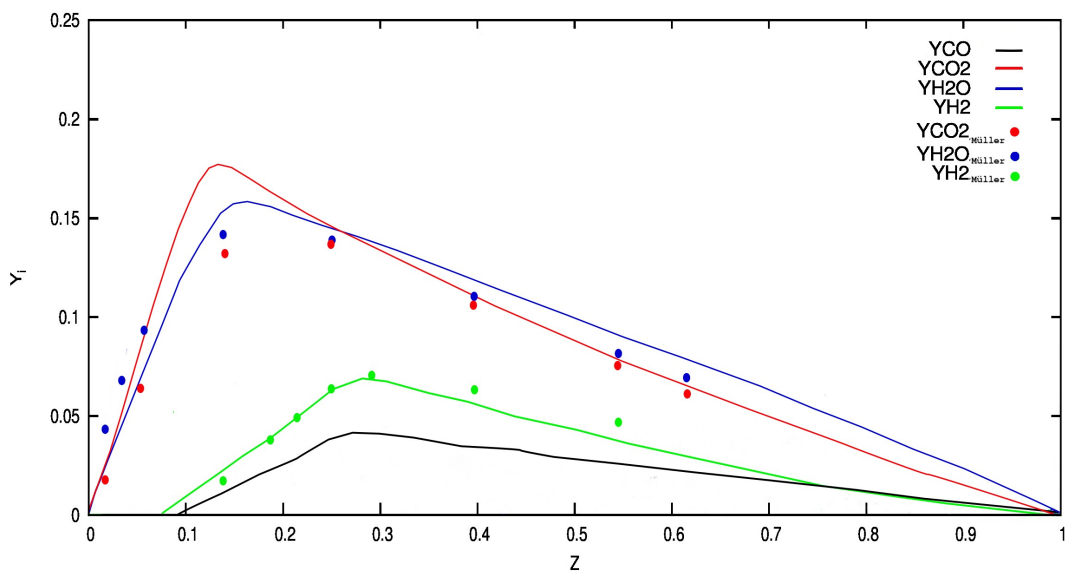
# Capítulo 6

## Resultados Numéricos

Neste capítulo são apresentados os resultados numéricos obtidos pela metodologia descrita no Capítulo 4 para chamas difusivas de metanol e etanol sob forma de jato.

### 6.1 Resultado Numérico para Chama de Metanol

A Figura 6.1 representa as frações mássicas de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> ao longo da fração de mistura. Para comparação destes resultados, utilizou-se o trabalho de Müller et al. (1993), que desenvolveu mecanismos reduzidos para uma chama difusiva de metanol de 4 e 5 passos. As condições iniciais empregadas nesta simulação e no trabalho de Müller et al. (1993) correspondem a  $Y_{CH_3OH,1} = 1$  e  $Y_{O_2,2} = 0,23$ .

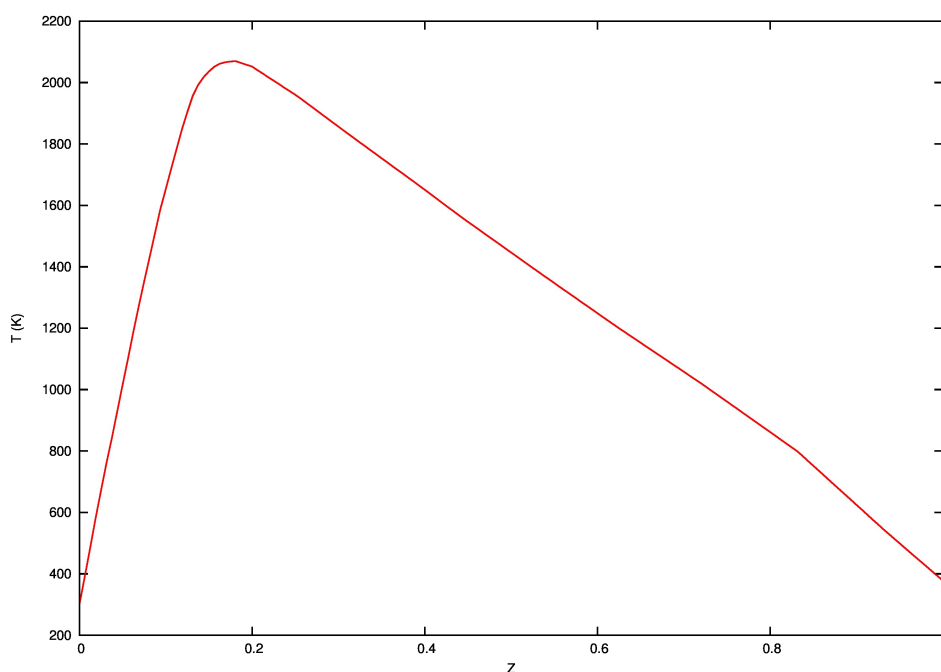


**Figura 6.1:** Resultados numéricos para as frações mássicas de H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> em uma chama de metanol.

Nos extremos da curva, onde  $Z = 0$  e  $Z = 1$ , as frações mássicas dos produtos são nulas, 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 próximo da mistura estequiométrica, onde há condições ideais de queima.

Comparando com o trabalho de Müller et al. (1993), as frações mássicas de  $H_2O$ ,  $CO_2$  e  $H_2$  acompanham de modo satisfatório os dados do mecanismo de Müller.

A Figura 6.2 mostra o comportamento da temperatura da chama no domínio da fração de mistura. Nessa figura, observa-se um aumento da temperatura até atingir a posição de condição estequiométrica, onde ocorre efetivamente o processo de combustão, de forma que os reagentes são consumidos e os produtos são formados em maiores proporções. A temperatura adiabática de chama do metanol é de aproximadamente 2000K.



**Figura 6.2:** Resultado numérico para a temperatura da chama de metanol ao longo da fração de mistura

Existe também na literatura o trabalho de Yalamanchili et al. (2005), que realizaram simulações para chamas difusivas de metanol utilizando um mecanismo reduzido de 5 passos.

Os autores obtiveram valores de frações mássicas máximas em torno de 0,14 para  $H_2O$  e de 0,036 para  $CO$ , o que está de acordo com os resultados numéricos obtidos neste trabalho. Os autores também reportaram nos experimentos que a condição estequiométrica de queima ocorre em  $Z \approx 0,16$ , o que está próximo do resultado mostrado

na Figura 6.2.

A Figura 6.3 mostra a fração molar de NO ao longo da fração de mistura da chama, calculada a partir do mecanismo de Zel'dovich.

Analisando o gráfico, verifica-se que o NO é formado próximo da região estequiométrica da chama, justamente onde as temperaturas são mais elevadas. De modo a comparar este resultado com dados da literatura, utilizou-se o trabalho de Glaude et al. (2014), que determinaram concentrações de CO e NO para vários tipos de combustíveis em função da razão de equivalência. Para 1 atm de pressão, Glaude et al. (2014) obtiveram, para a fração molar de NO, valor máximo de aproximadamente  $3,3 \cdot 10^{-4}$  em chamas de metanol, conforme mostrado na Figura 6.3.

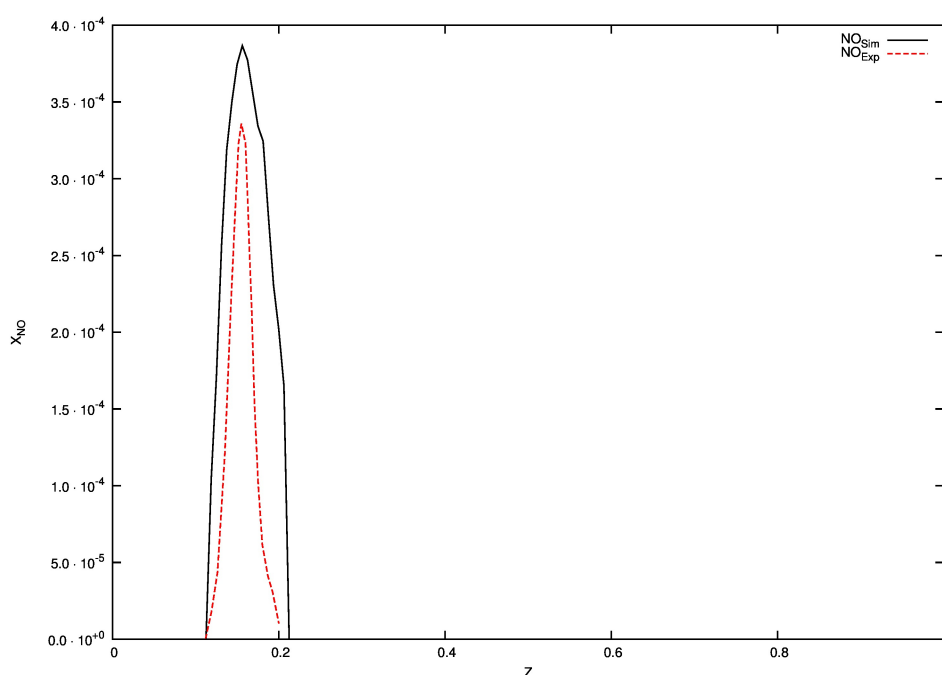
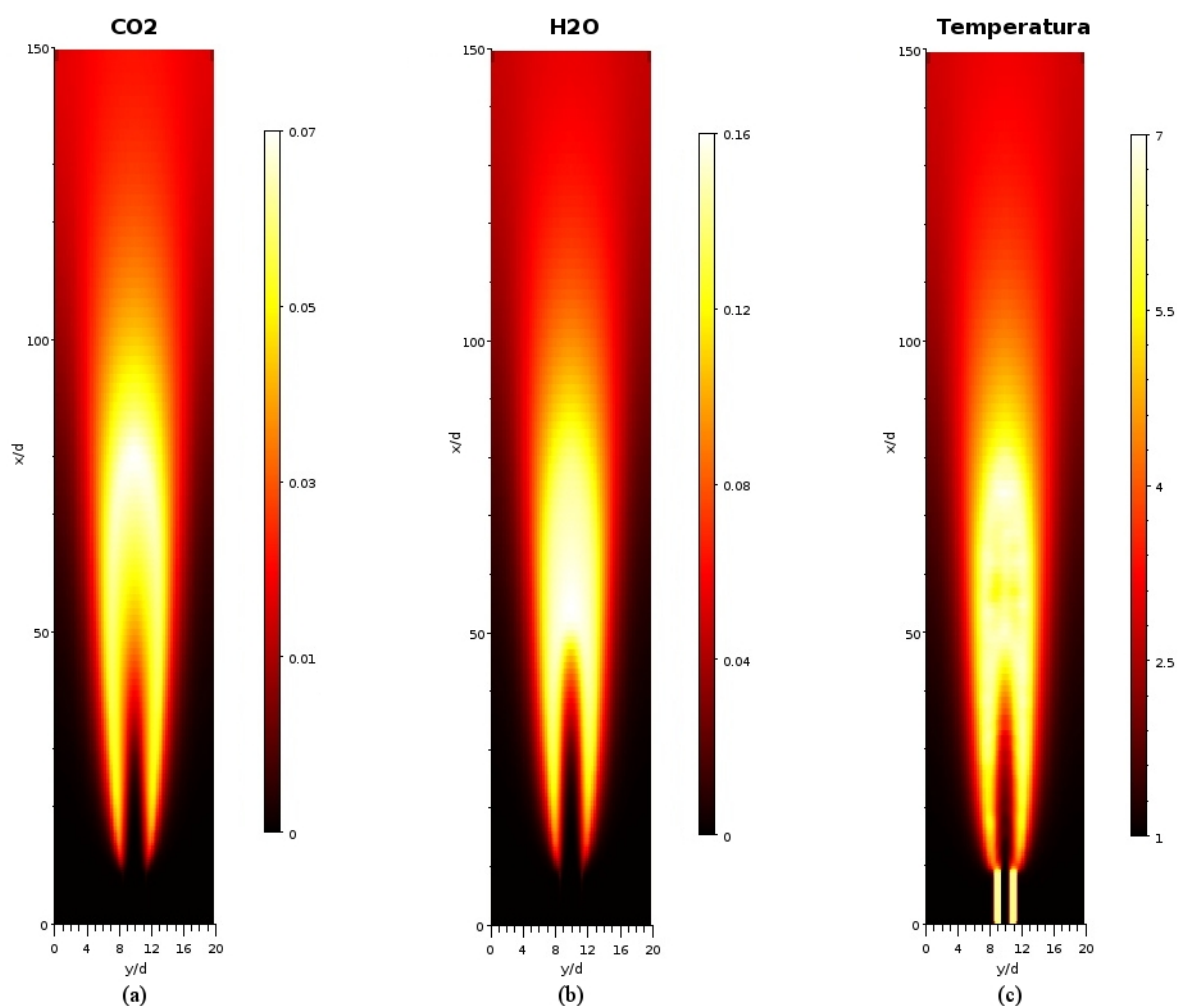


Figura 6.3: Resultado numérico para a fração molar de NO em uma chama de metanol

## 6.2 Resultados Numéricos para uma Chama de Etanol

Para simulação de uma chama difusiva de etanol, utilizou-se como condições iniciais  $X_{C_2H_5OH,1} = 0.3$  e  $X_{O_2,2} = 0.21$ .

A Figura 6.4 mostra o mapeamento da fração mássica de  $CO_2$ , fração mássica de  $H_2O$  e da temperatura para o instante de tempo 2,0 s. Os comprimentos foram normalizados pelo diâmetro do bocal de saída do jato de combustível ( $d$ ), uma vez que isso facilita a comparação de resultados entre vários autores, e também o estabelecimento de correlações para essas grandezas.

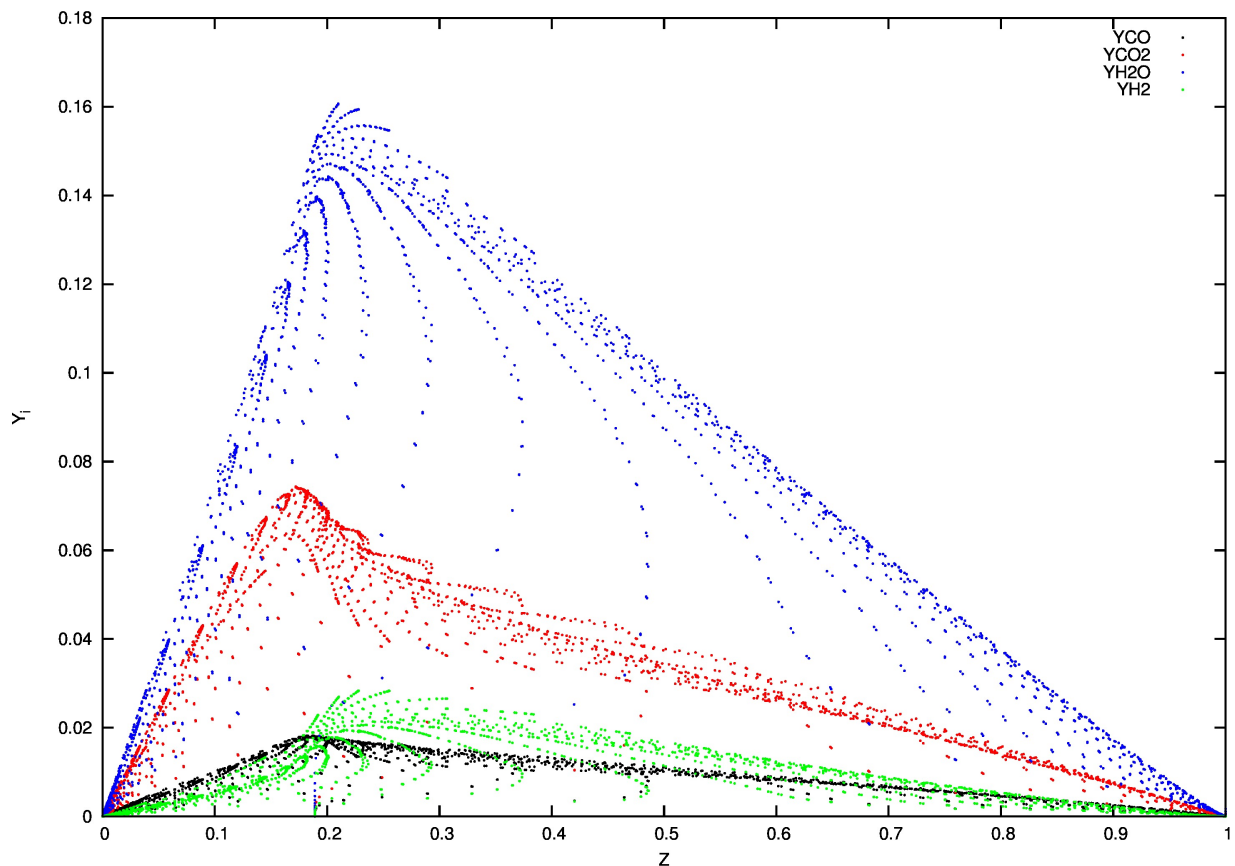


**Figura 6.4:** Fração molar de  $\text{CO}_2$  (a), fração molar de  $\text{H}_2\text{O}$  (b) e temperatura adimensional ( $T/T_\infty$ ) (c) no instante  $t = 2,0$  s para uma chama difusiva de etanol

Conforme ocorre em chamas difusivas, inicialmente o combustível e o oxidante estão separados. O combustível atravessa, sob pressão, um bocal de diâmetro  $d$  com velocidade inicial  $u_0$ , e a mistura entre combustível e oxidante se dá mediante convecção e difusão. As reações químicas ocorrem apenas onde os dois estão misturados a nível molecular, em uma fina camada nas vizinhanças da superfície estequiométrica. As escalas de tempo das reações químicas são pequenas frente as demais escalas do escoamento, o que faz com que a difusão seja a etapa determinante do processo.

A Figura 6.5 mostra o comportamento das frações molares de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  ao longo do domínio da fração de mistura. Verifica-se que os produtos dessa combustão apresentam seus valores máximos próximos à superfície estequiométrica da chama ( $Z \approx 0,16$ ), onde há condições ideais para queima.

Para facilitar a representação dos resultados, realizou-se um ajuste de curva nos pontos da Figura 6.5, de modo similar ao procedimento adotado para o metanol (na



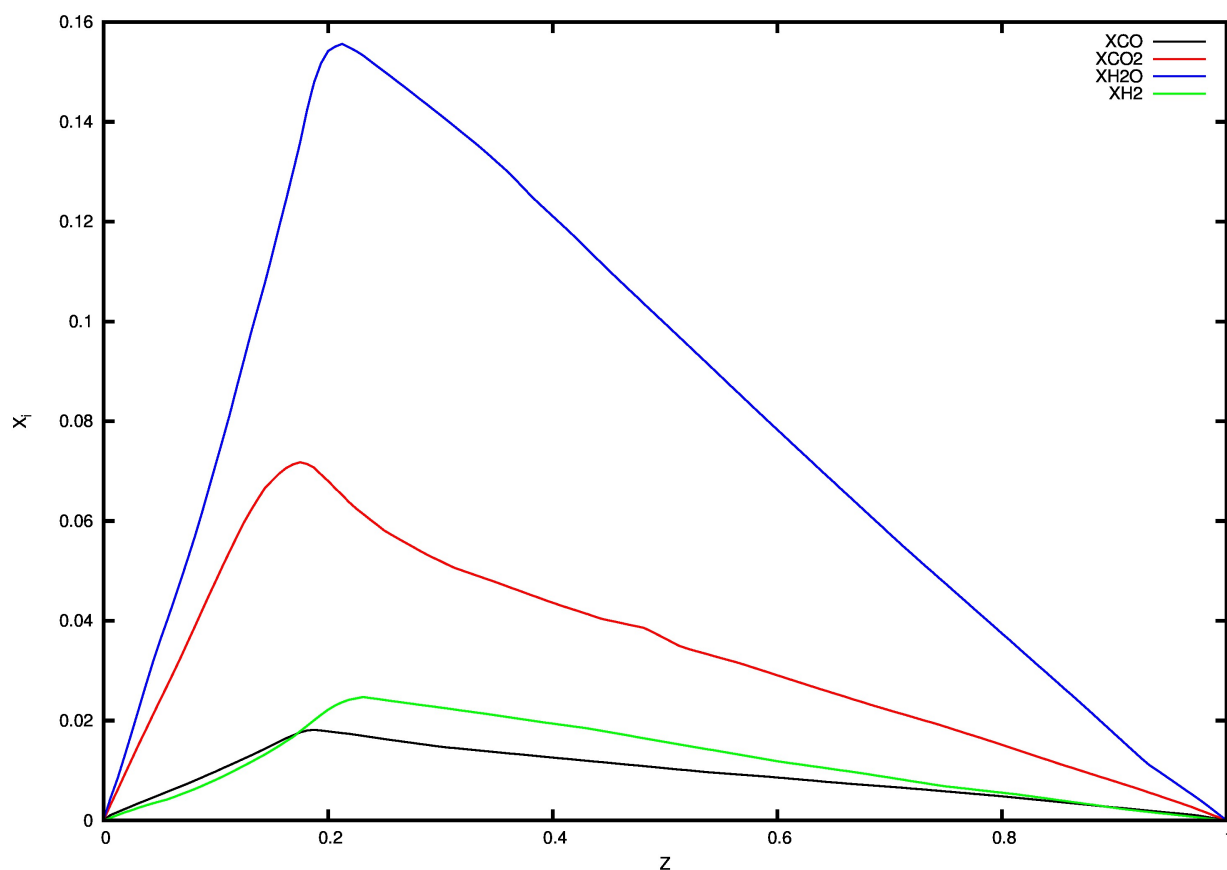
**Figura 6.5:** Resultados numéricos para as frações molares de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  em uma chama de etanol

Figura 6.1). Desse modo, obteve-se curvas para as frações molares de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  em termos da fração de mistura, conforme mostrado na Figura 6.6.

De maneira a comparar o resultado experimental com dados existentes na literatura, utilizou-se o trabalho apresentado por Saxena e Williams (2007) para uma chama de etanol com as mesmas condições iniciais empregadas nesta simulação. No entanto, os valores experimentais apresentados por este autor são dados no eixo central da chama, enquanto os resultados apresentados neste trabalho estão no espaço da fração de mistura. Desse modo, para comparar os dois resultados, utilizaram-se os valores máximos das frações molares de cada produto da chama.

Segundo Saxena e Williams (2007) os valores máximos para as frações molares de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  são de, aproximadamente, 0,14, 0,09 e 0,02, respectivamente. Estes valores estão de acordo com os resultados obtidos na simulação, mostrados na Figura 6.5.

A Figura 6.7 mostra o comportamento da temperatura da chama no domínio da fração de mistura. A temperatura adiabática para chamas de etanol é em torno de 2000K, o que está de acordo com os resultados obtidos nas simulações.



**Figura 6.6:** Resultados numéricos para as frações molares de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  em uma chama de etanol

A Figura 6.8 apresenta a fração molar de  $\text{NO}$  produzido na queima ao longo da fração de mistura. Como comparação com resultados da literatura, empregou-se o trabalho de Glaude et al. (2014), que determinou experimentalmente a concentração de  $\text{NO}$  em diversos tipos de chamas, incluindo etanol. Para 1 atm de pressão, Glaude et al. (2014) obtiveram um valor máximo de concentração de  $\text{NO}$  de aproximadamente  $3,5 \cdot 10^{-4}$  (fração molar), muito próximo do resultado que estes autores obtiveram para o metanol, o que está de acordo com o resultado mostrado nas simulações.

Para determinação da taxa total de geração de  $\text{NO}$  na chama, integrou-se numericamente a taxa volumétrica de geração de  $\text{NO}$  ( $\dot{\omega}$ ) ao longo das coordenadas radial e axial, conforme descrito na equação (4.142). Efetuando-se esse procedimento, obteve-se como resultado uma geração total da ordem de  $0,005 \text{ g/s}$  para a chama de etanol analisada neste estudo.

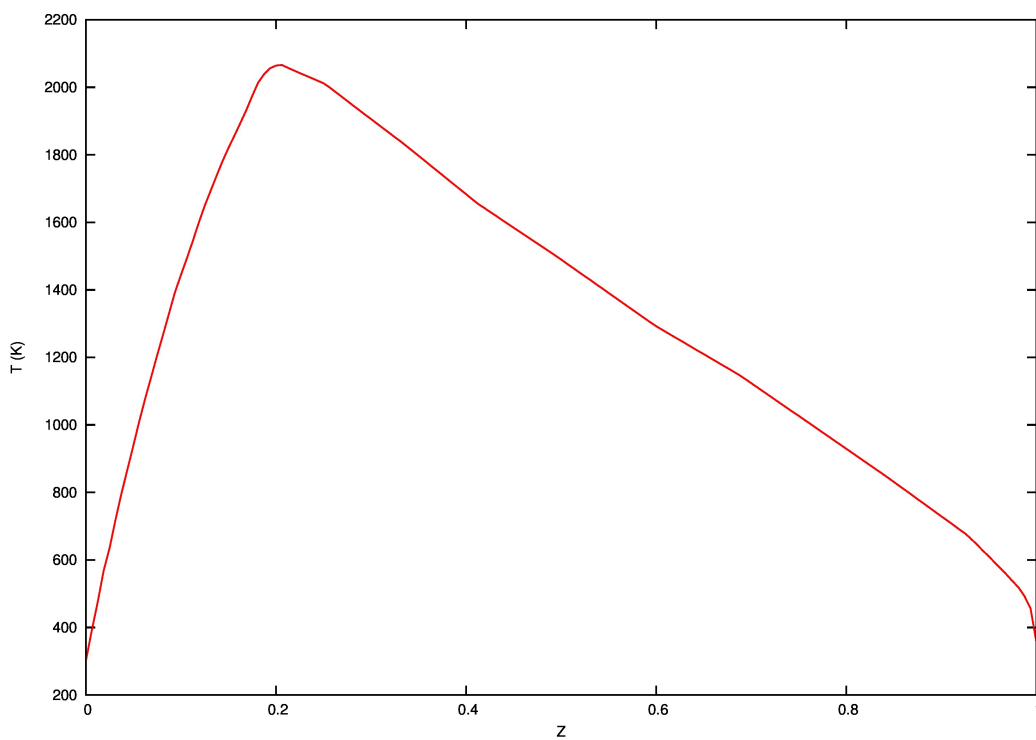


Figura 6.7: Resultados numéricos para a temperatura da chama de etanol ao longo da fração de mistura

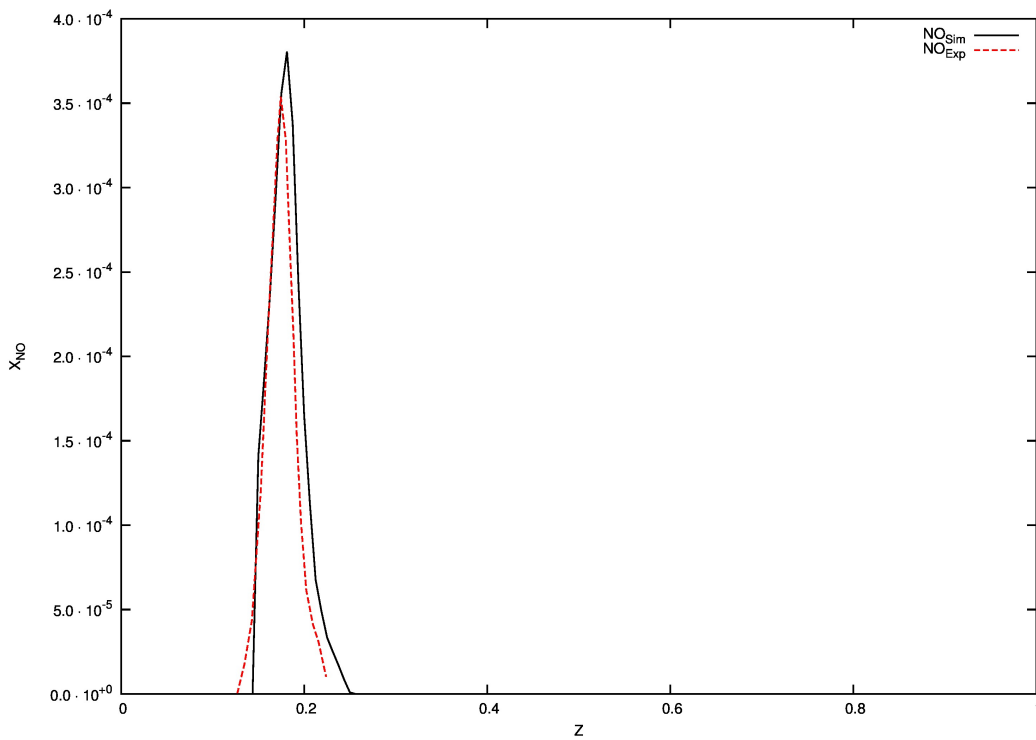


Figura 6.8: Resultados numéricos para a fração molar de NO em uma chama de etanol

# Capítulo 7

## Conclusões e Contribuições

No presente trabalho, foi investigado o uso de técnicas de redução de mecanismos cinéticos na simulação de chamas difusivas turbulentas. Através de um sistema de equações acopladas que incluem continuidade, quantidade de movimento, fração mássica das espécies e temperatura, observou-se o comportamento de chamas difusivas turbulentas de metanol e etanol sob forma de um jato, determinando quantidades como temperatura e concentração das espécies, além de compreender os fenômenos associados com fluxos envolvendo mistura, reação e combustão.

O mecanismo cinético do metanol é composto por 129 reações elementares, enquanto o do etanol é composto por 372 reações e 56 espécies (MARINOV, 1999). Portanto, simular todo o processo de combustão possui alto custo computacional. Logo, as simplificações utilizadas neste trabalho colaboram para a obtenção de bons resultados, com custo computacional apropriado às condições de pesquisa.

Desse modo, empregou-se o método de análise de sensibilidade no mecanismo detalhado, de modo que, analisando os autovalores e autovetores do sistema, pode-se identificar as equações mais importantes sob o ponto de vista cinético. Utilizando-se esta metodologia, chegou-se em um mecanismo reduzido de 16 reações para combustão de metanol e outro de 21 reações para combustão de etanol, sendo que os resultados obtidos apresentaram boa concordância com os dados experimentais.

Utilizando o mecanismo de Zel'dovich para geração de NO, foi possível a determinação da concentração de monóxido de nitrogênio para chamas de metanol e etanol. Os valores obtidos ficaram próximo de dados existentes na literatura, de modo que o modelo foi capaz de representar quantidades de NO da ordem de uma dezena de ppm com precisão razoável.

### 7.1 Contribuições

Este trabalho busca contribuir para um melhor entendimento de chamas difusivas em combustíveis álcoois, com ênfase ao metanol e etanol. 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 e NO. O monóxido de nitrogênio sob a ação de luz solar se transforma em NO<sub>2</sub> que possui um papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos como o ozônio. Além disso, NO<sub>2</sub> é também um poluente, causando prejuízos à saúde da população. A formação de poluentes pela queima de combustíveis é um tópico muito importante atualmente. Compreendendo-se melhor os fenômenos de combustão e turbulência, pode-se tratar de maneira mais adequada a emissão de poluentes na atmosfera.

Durante a realização desta tese foi publicado o seguinte artigo:

- PEREIRA, F. N.; ANDREIS, G. S. L.; DE BORTOLI, A. L.; MARCÍLIO, N. R. Development of an analytical-numerical solution for a steady and axisymmetric turbulent jet diffusion flame for the hydrogen based on a reduced kinetic mechanism. *Applied Mathematical Modelling*, v. 38, n. 4, p. 1315–1325, 2014.

e o livro:

- DE BORTOLI, A.L.; ANDREIS, G.S.L. ; PEREIRA, F.N. Modeling and simulation of reactive flows. 1. ed. Elsevier Science Publishing Co Inc, 2015. 212p.

e está por sendo preparado o seguinte artigo sobre os resultados do etanol:

- PEREIRA, F. N.; DE BORTOLI, A. L. Development of a reduced kinetic mechanism for diffusion flames of ethanol with NO formation, 2016, to submit.

# Referências Bibliográficas

AGRAWAL, A.; PRASAD, A. Integral solution for the mean flow profiles of turbulent jets, plumes, and wakes. *Journal of Fluids Engineering*, v. 125, p. 813–822, 2003.

AIKEN, R. C. *Stiff Computation*. : Oxford University Press, Incorporated, 1985.

AMIELH, M.; DJERIDANE, T.; ANSELMET, F.; FULACHIER, L. Velocity near-field of variable density turbulent jets. *Int. J. Heat Mass Transfer*, v. 39, n. 10, p. 2149–2164, 1996.

BALDWIN, B. S.; BARTH, T. J. A one-equation turbulence model for high Reynolds number wall-bounded flows. *NASA, Technical Memorandum 102847*, 1990.

BARLOW, R.; FRANK, J. Piloted CH<sub>4</sub>/Air Flames C, D, E and F - Release 2.0. *Sandia National Laboratories*. Consultado em: 15 de Julho de 2008, <<http://www.ca.sandia.gov/TNF>>, 2003.

BERNARD, P. S.; WALLACE, J. M. *Turbulent flow: analysis, measurement, and prediction*. : John Wiley & Sons, Inc., 2002.

BOUSSINESQ, J. *Theorie de l'écoulement Tourbillant et tumultueux des liquides*. Gauthier-Villars et fils, Paris, 1897.

BOWMAN, C. T. Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: Technology driven by regulation. *Symposium (International) on Combustion*, v. 24, n. 1, p. 859–878, 1992. Twenty-Fourth Symposium on Combustion.

BOZZELLI, J. W.; DEAN, A. O + NNH: A possible new route NO<sub>x</sub> formation in flames. *International Journal of Chemical Kinetics*, n. 27, p. 1097–1109, 1995.

BRAACK, M. *An Adaptive Finite Element Method for Reactive Flow Problems*. Tese (Doutorado) — Heidelberg University, 1998.

BRAY, K. N. C. *Turbulent reacting flows*. : Springer-Verlag, 1980. 115–183 p. (Topics in Applied Physics, v. 44).

BROWN, G. L.; ROSHKO, A. On density effects and large structure in turbulent mixing layers. *Journal of Fluid Mechanics*, v. 64, p. 775–816, 1974.

BUCKMASTER, J.; CLAVIN, P.; LIÑÁN, A.; MATALON, M.; PETERS, N.; SIVASHINSKY, G.; WILLIAMS, F. A. Combustion theory and modeling. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 30, p. 1–19, 2005.

BUI, T. D. A note on the Rosenbrock procedure. *Mathematics of Computation*, n. 33, p. 971–975, 1979.

BUI, T. D.; BUI, T. R. Numerical Methods for Extremely Stiff Systems of Ordinary Differential Equations. *Applied Mathematical Modelling*, v. 3, p. 355–358, 1979.

BURKE, S. P.; SCHUMANN, T. E. W. Diffusion Flames. *Industrial Engineering Chemistry*, v. 20, n. 10, p. 998–1004, 1928.

CARB. *Comparison of the effects of a fully-complying gasoline blend and a high RVP ethanol gasoline blend on exhaust and evaporative emissions*. : California Air Resources Board, 1998.

CEBECI, T. *Analysis of Turbulent Flows*. 2<sup>nd</sup>. : Elsevier, 2004.

CHANG, H. *Prediction of soot formation in laminar opposed diffusion flame with detailed and reduced reaction mechanisms*. Dissertação (Master of Science) — School of Aerospace Engineering, 2004.

CHASSAING, P. The modeling of variable density turbulent flows. *Flow, Turbulence and Combustion*, v. 66, p. 293–332, 2001.

CHEN, Y.-C.; PETERS, N.; SCHNEEMANN, G. A.; WRUCK, N.; RENZ, U.; MANSOUR, M. S. The detailed flame structure of highly stretched turbulent premixed methane-air flames. *Combustion and Flame*, v. 107, n. 3, p. 223–244, 1996.

CHERVINSKY, A.; MANHEIMER-TIMNAT, Y. A study of axisymmetrical turbulent jet diffusion flames. *Combustion and Flame*, v. 13, n. 2, p. 157–165, abril 1969.

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.

EGEBACK, K.; HENKE, M.; REHNLUND, B. *Blending of ethanol in gasoline for spark ignition engines - Problem inventory and evaporative measurements*. 2005.

EICKHOFF, H. E. Turbulent hydrocarbon jet flames. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 8, n. 2, p. 159–169, 1982.

EICKHOFF, H. E.; GRETHE, K. A flame-zone model for turbulent hydrocarbon diffusion flames. *Combustion and Flame*, v. 35, p. 267–275, 1979.

FABER, T. E. *Fluid dynamics for physicists*. : Cambridge University Press, 1995.

FELLOUAH, H.; BALL, C. G.; POLLARD, A. Reynolds number effects within the development region of a turbulent round free jet. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 52, p. 3943–3954, 2009.

FENIMORE, C. P. Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames. *Symposium (International) on Combustion*, v. 13, n. 1, p. 373–380, 1971. Thirteenth symposium (International) on Combustion.

- FERZIGER, J. H.; PERIĆ, M. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. 3<sup>rd</sup>. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002.
- FIEDLER, H. E. *Control of free turbulent shear flows*. : Springer-Verlag, 1998. 335–429 p.
- GERMANO, M.; PIOMELLI, U.; MOIN, P.; CABOT, W. H. A dynamic subgrid-scale eddy viscosity model. *Physics of Fluids*, v. 3, n. 7, p. 1760–1765, 1991.
- GLAUDE, P.-A.; SIRJEAN, B.; FOURNET, R.; BOUNACEUR, R.; VIERLING, M. Combustion and oxidation kinetics of alternative gas turbine fuels. *Proceedings of ASME*, 2014.
- GOKARN, A.; BATTAGLIA, F.; FOX, R. O.; HILL, J. C. Simulations of mixing for a confined co-flowing planar jet. *Computers & Fluids*, v. 35, p. 1228–1238, 2006.
- GÖTTGENS, J.; MAUSS, F.; PETERS, N. Analytic approximations of burning velocities and flame thicknesses of lean hydrogen, methane, ethylene, ethane, acetylene, and propane flames. *Symposium (International) on Combustion*, v. 24, n. 1, p. 129–135, 1992. Twenty-Fourth Symposium on Combustion.
- GOTTLIEB, D.; GOTTLIEB, S. Spectral methods for compressible reactive flows. *Comptes Rendus Mécanique*, v. 333, n. 1, p. 3–16, 2005.
- HABIB, M. A.; ELSHAFEI, M.; DAJANI, M. Influence of combustion parameters on  $\text{NO}_x$  production in an industrial boiler. *Computers & Fluids*, v. 37, p. 12–23, 2008.
- HAYHURST, A. N.; HUTCHINSON, E. M. Evidence of a new way of producing NO via NNH in fuel-rich flames at atmospheric pressure. *Combustion and Flame*, n. 114, p. 274–279, 1998.
- HINZE, J. O. *Turbulence: An Introduction to its Mechanism and Theory*. : McGraw-Hill, New York, 1959.
- HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F. *Flame and Explosion Phenomena*. : Williams and Wilkins Cp., Baltimore, 1949.
- HORDESKI, M. F. *Alternative Fuels: The Future of Hydrogen*. 2<sup>nd</sup>. : The Fairmont Press, Inc., 2008.
- HSIEH, W.; CHEN, R.; WU, T.; LIN, T. Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels. *Atmospheric Environment*, n. 36, p. 403–410, 2002.
- JAZBEC, M.; FLETCHER, D. F.; HAYNES, B. S. Simulation of the ignition of lean methane mixtures using CFD modelling and a reduced chemistry mechanism. *Applied Mathematical Modelling*, n. 24, p. 689–696, 2000.
- KEMPF, A.; FLEMMING, F.; JANICKA, J. Investigation of Length Scales, Scalar Dissipation and Flame Orientation in a Piloted Diffusion Flame by LES. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 30, p. 557–565, 2005.

- KENNEL, C.; GÖTTGENS, J.; PETERS, N. The basic structure of lean propane flames. *Symposium (International) on Combustion*, v. 23, n. 1, p. 479–485, 1991. Twenty-Third Symposium (International) on Combustion.
- KLEIN, M.; SADIKI, A.; JANICKA, J. Investigation of the influence of the Reynolds number on a plane jet using direct numerical simulation. *Journal of Heat and Fluid Flow*, v. 24, p. 785–794, 2003.
- KNAPP, K.; STUMP, F.; TEJADA, S. The effect of ethanol fuel on the emissions of vehicles over a wide range of temperatures. *Air Waste Management Association*, n. 7, p. 646–653, 1998.
- KOLMOGOROV, A. N. Local structure of turbulence in an incompressible fluid at very high Reynolds numbers. *Dokl. Akad. Nauk SSR*, n. 30, p. 301, 1941.
- KOSHLAND, C.; SAWYER, R.; LUCAS, D.; FRANKLIN, P. *Evaluation of automotive MTBE combustion byproducts in California reformulated gasoline, Health and environmental assessment of MTBE*. : Report to the Governor and Legislature of the State of California, 1998. (Air quality and ecological effects, v. 3).
- LAZARI, 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*. : Eumed. Net, 2010. 247–261 p. (Energia, Economia, Rotas Tecnológicas).
- LESIEUR, M. *Turbulence in Fluids*. : Springer, 2008. (Fluid Mechanics and Its Applications).
- LILLY, D. K. A proposed modification of the Germano subgrid-scale closure method. *Physics of Fluids*, v. 4, n. 3, p. 633–635, 1992.
- LIÑÁN, A. The asymptotic structure of counterflow diffusion flames for large activation energies. *Acta Astronautica*, v. 1, p. 1007–1039, 1974.
- LUBBERS, C. L.; BRETHOUWER, G.; BOERSMA, B. J. Simulation of the mixing of a passive scalar in a round turbulent jet. *Fluid Dynamics Research*, v. 28, n. 3, p. 189–208, 2001.
- MARINOV, N. M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 31, n. 3, p. 183–220, 1999.
- MASS, U.; POPE, S. B. Simplifying chemical kinetics: intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion and Flame*, n. 88, p. 239–264, 1992.
- MÜLLER, C. M.; SESHADRI, K.; CHEN, J. Y. *Reduced kinetic mechanisms for counterflow methanol diffusion flames*. In: *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. : Springer-Verlag, 1993.
- NAGY, T.; TURÁNYI, T. Reduction of very large reaction mechanisms using methods based on simulation error minimization. *Combustion and Flame*, v. 156, n. 2, p. 417–428, 2009.

NRC. *Ozone-forming potential of reformulated gasoline*. : Commission on Geosciences, Environment and Resources, National Research Council NRC, 1999.

PEREIRA, F. N.; ANDREIS, G. S. L.; BORTOLI, A. L. D.; MARCÍLIO, N. R. Analytical-numerical solution for turbulent jet diffusion flames of hydrogen. *Journal of Mathematical Chemistry*, DOI: 10.1007/s10910-012-0101-z, p. 556–568, 2012.

PEREIRA, F. N.; ANDREIS, G. S. L.; DE BORTOLI, A. L.; MARCÍLIO, N. R. Development of an analytical–numerical solution for a steady and axisymmetric turbulent jet diffusion flame for the hydrogen based on a reduced kinetic mechanism. *Applied Mathematical Modelling*, v. 38, n. 4, p. 1315–1325, 2014.

PETERS, N. Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 10, n. 3, p. 319–339, 1984.

PETERS, N. Laminar flamelet concepts in turbulent combustion. In: THE COMBUSTION INSTITUTE. 1986. p. 1231–1250.

PETERS, N. Fifteen Lectures on Laminar and Turbulent Combustion. *Ercoftac Summer School, Aachen, Germany*. Consultado em: 15 de Julho de 2008, <<http://www.itv.rwth-aachen.de/fileadmin/LehreSeminar/Combustion/SummerSchool.pdf>>, 1992.

PETERS, N. *Turbulent Combustion*. : Cambridge University Press, 2000.

PETERS, N.; DONNERHACK, S. Structure and similarity of nitric oxide production in turbulent diffusion flames. *Symposium (International) on Combustion*, v. 18, p. 33–42, 1981.

PETERS, N.; GÖTTGENS, J. Scaling of buoyant turbulent jet diffusion flames. *Combustion and Flame*, v. 85, p. 206–214, 1991.

PETERS, N.; ROGG, B. *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993. (Lecture Notes in Physics).

PETERS, N.; WILLIAMS, F. A. The asymptotic structure of stoichiometric methane-air flames. *Combustion and Flame*, v. 68, n. 2, p. 185–207, 1987.

PFUDERER, D. G.; NEUBER, A. A.; FRÜCHTEL, G.; HASSEL, E. P.; JANICKA, J. Turbulence Modulation in Jet Diffusion Flames: Modeling and Experiments. *Combustion and Flame*, n. 106, p. 301–317, 1996.

PIMENTEL, A. S.; ARBILLA, G. Kinetic analysis of the gas-phase reactions of methacrolein with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 10, n. 6, p. 483–491, 1999.

PITSCH, H.; FEDOTOV, S. Investigation of scalar dissipation rate fluctuations in non-premixed turbulent combustion using a stochastic approach. *Combustion Theory and Modelling*, v. 5, p. 41–57, 2001.

PITSCH, H.; STEINER, H. Large-eddy simulation of a turbulent piloted methane/air diffusion flame (Sandia Flame D). *Physics of Fluids*, v. 12, n. 10, p. 2541–2554, 2000.

- POPE, S. B. An explanation of the turbulent round-jet/plane-jet anomaly. *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, v. 16, n. 3, p. 279–281, 1978.
- POPE, S. B. *Turbulent Flows*. : Cambridge University Press, 2000.
- RAJARATNAM, N. Elsevier Science, 1976.
- RAUWOENS, P.; VIERENDEELS, J.; DICK, E.; MERCI, B. A conservative pressure-correction scheme for transient simulations of reacting flows. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, n. 234, p. 2311–2318, 2010.
- READING, A.; NORRIS, J.; FEEST, E.; PAYNE, E. Bioethanol emissions testing. AEA Technology E&E/DDSE/02/021, 2002.
- REMIE, M. J.; CREMERS, M. F. G.; SCHREEL, K. R. A. M.; GOEY, L. P. H. de. Flame jet properties of Bunsen-type flames. *Combustion and Flame*, v. 147, p. 163–170, 2006.
- REUTER, R.; BENSON, J.; BURNS, V.; GORSE, J.; HOCHHAUSER, A.; KOEHL, W.; PAINTER, L.; RIPPON, B.; RUTHERFORD, J. Effects of oxygenated fuels and RVP on automotive emissions. 1992.
- SANDU, A.; VERWER, J. G.; BLOM, J. G.; SPEE, E. J.; CARMICHAEL, G. R.; POTRA, F. A. Benchmarking Stiff ODE Solver for Atmospheric Chemistry Problems II: Rosenbrock Solvers. *Atmospheric Environment*, v. 31, n. 20, p. 3459–3472, 1997.
- SAXENA, P.; WILLIAMS, F. A. Numerical and experimental studies of ethanol flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 31, p. 1149–1156, 2007.
- SCHLICHTING, H. *Boundary-Layer Theory*. 7<sup>th</sup>. : McGraw-Hill Book Company, 1979. (Mechanical Engineering).
- SCHNEIDER, C.; DREIZLER, A.; JANICKA, J.; HASSEL, E. P. Flow field measurements of stable and locally extinguishing hydrocarbon-fuelled jet flames. *Combustion and Flame*, v. 135, p. 185–190, 2003.
- SESHADRI, K. *Mechanisms of combustion of hydrocarbon/alcohol fuel blends*. 1990.
- SHEIKHI, M. R. H.; DROZDA, T. G.; GIVI, P.; JABERI, F. A.; POPE, S. B. 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.
- SHIEH, D. S.-S.; CHANG, Y.; CARMICHAEL, G. The evaluation of numerical techniques for solution of stiff ordinary differential equations arising from chemical kinetic problems. *Environmental Software*, v. 3, n. 1, p. 28–38, 1998.
- SMAGORINSKY, J. General circulation experiments with the primitive equations I: The basic experiment. *Monthly Weather Review*, v. 91, n. 3, p. 99–164, 1963.
- SPALART, P. R.; ALLMARAS, S. R. A one-equation turbulence model for aerodynamic flows. *AIAA, Paper 92, 0439*, 1992.

TENNEKES, H.; LUMLEY, J. L. *A First Course in Turbulence*. : MIT Press, Cambridge, MA, 1972.

TOMLIN, A. S.; PILLING, M. J.; TURÁNYI, T.; MERKIN, J. H.; BRINDLEY, J. Mechanism reduction for the oscillatory oxidation of hydrogen sensitivity and quasi-steady-state analyses. *Combustion and Flame*, n. 91, p. 107–130, 1992.

TURÁNYI, T. KINAL: A program package for kinetic analysis of reaction mechanisms. *Computers & Chemistry*, v. 14, n. 3, p. 253–254, 1990.

TURÁNYI, T.; BERCES, T.; VAJDA, S. Reaction rate analysis of complex kinetic systems. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 21, n. 2, p. 83–99, 1989.

URNS, S. R. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. 2<sup>nd</sup>. : McGraw-Hill, Singapore, 2000. (Mechanical Engineering).

VESER, A.; KUZNETSOV, M.; FAST, G.; FRIEDRICH, A.; KOTCHOURKO, N.; STERN, G.; SCHWALL, M.; BREITUNG, W. The structure and flame propagation regimes in turbulent hydrogen jets. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 2351–2359, 2011.

VEYNANTE, D.; VERVISCH, L. Turbulent combustion modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 28, p. 193–266, 2002.

WANG, H.; JIN, J. Reduced chemical kinetic mechanism for jet fuel combustion. In: *Reduced chemical kinetic mechanism for jet fuel combustion*. : 46th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2000.

WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. 4<sup>th</sup>. : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.

WEBER, R. *Combustion Fundamentals with Elements of Chemical Thermodynamics*. : Papiereflieger, 2008. (International studies in science and engineering). ISBN 9783897209213.

WILLIAMS, F. A. *The mathematics of combustion*. : SIAM Philadelphia, 1985.

WILLIAMS, F. A. Progress in knowledge of flamelet structure and extinction. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 26, p. 657–682, 2000.

YALAMANCHILI, S.; SIRIGNANO, W. A.; SEISER, R.; SESHADRI, K. Reduced methanol kinetic mechanisms for combustion applications. *Combustion and Flame*, v. 142, p. 258–265, 2005.

ZEL'DOVICH, Y.; FRANK-KAMENETSKII, D. A.; SADOVNIKOV, P. *Oxidation of Nitrogen in Combustion*. : Publ. House of the Acad of Sciences of USSR, 1947.

ZSÉLY, I. G.; ZÁDOR, J.; TURÁNYI, T. The influence of thermal coupling and diffusion on the importance of reactions: the case study of hydrogen-air combustion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 107, n. 11, p. 22216–2238, 2003.



# Apêndice A

## Mecanismo Detalhado para Combustão de Hidrogênio

Mecanismo detalhado de 20 reações para combustão de hidrogênio (MARINOV, 1999)

	Reação	A	$\beta$	Ea
1	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2,14 \cdot 10^8$	1,520	3449
2	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$2,02 \cdot 10^{14}$	-0,400	0
3	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$5,06 \cdot 10^4$	2,670	6290
4	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	$4,52 \cdot 10^{13}$	0,000	0
5	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,13 \cdot 10^{28}$	-4,827	3500
6	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1,50 \cdot 10^{14}$	0,000	1000
7	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$6,63 \cdot 10^{13}$	0,000	2126
8	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,01 \cdot 10^{13}$	0,000	1721
9	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	$3,25 \cdot 10^{13}$	0,000	0
10	$2\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,57 \cdot 10^4$	2,400	-2112
11	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$1,00 \cdot 10^{18}$	-1,000	0
12	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2,21 \cdot 10^{22}$	-2,000	0
13	$\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	$4,71 \cdot 10^{18}$	-1,000	0
14	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$1,89 \cdot 10^{13}$	0,000	-1788
15	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$4,20 \cdot 10^{14}$	0,000	11982
16	$\text{OH} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$	$1,24 \cdot 10^{14}$	-0,370	0
17	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1,98 \cdot 10^6$	2,000	2435
18	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$3,07 \cdot 10^{13}$	0,000	4217
19	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$9,55 \cdot 10^6$	2,000	3970
20	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2,40 \cdot 10^0$	4,042	-2162

As unidades na tabela estão expressas em função de *mol*, *cm*<sup>3</sup>, *s*, *K* e *cal/mol*.

## Apêndice B

# Mecanismo Detalhado para Combustão de Etanol

Mecanismo detalhado para combustão de etanol (MARINOV, 1999).

	Reação	A	$\beta$	Ea
1	$\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	$2,14 \cdot 10^8$	1,52	3449
2	$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$2,02 \cdot 10^{14}$	-0,40	0
3	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	$5,06 \cdot 10^4$	2,67	6290
4	$\text{H} + \text{O}_2(+\text{M}) \rightarrow \text{HO}_2(+\text{M})$	$4,52 \cdot 10^{13}$	0,00	0
5	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2,13 \cdot 10^{28}$	-4,827	3500
6	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$1,50 \cdot 10^{14}$	0,00	1000
7	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$6,63 \cdot 10^{13}$	0,00	2126
8	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,01 \cdot 10^{13}$	0,00	1721
9	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$	$3,25 \cdot 10^{13}$	0,00	0
10	$2\text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,57 \cdot 10^4$	2,40	-2112
11	$\text{H} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	$1,00 \cdot 10^{18}$	-1,00	0
12	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2,21 \cdot 10^{22}$	-2,00	0
13	$\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	$4,71 \cdot 10^{18}$	-1,00	0
14	$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$1,89 \cdot 10^{13}$	0,00	-1788
15	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$4,20 \cdot 10^{14}$	0,00	11982
16	$\text{OH} + \text{OH}(+\text{M}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	$1,24 \cdot 10^{14}$	-0,37	0
17	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$1,98 \cdot 10^6$	2,00	2435
18	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$3,07 \cdot 10^{13}$	0,00	4217
19	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2$	$9,55 \cdot 10^6$	2,000	3970
20	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2,40 \cdot 10^0$	4,042	-2162
21	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3(+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	$9,22 \cdot 10^{15}$	-1,174	636
22	$\text{CH}_3 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{M}$	$2,14 \cdot 10^{15}$	-0,4	0,0
23	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$2,20 \cdot 10^4$	3,00	8750
24	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$4,19 \cdot 10^6$	2,00	2547
25	$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$6,92 \cdot 10^8$	1,56	8485
26	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,12 \cdot 10^{13}$	0,0	24640

	<b>Reação</b>	<b>A</b>	$\beta$	<b>Ea</b>
27	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	$7,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0,0
28	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{O}_2$	$3,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0,0
29	$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$8,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0,0
30	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	$1,45 \cdot 10^{13}$	0,00	29209
31	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$2,51 \cdot 10^{11}$	0,00	14640
32	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0,00	14640
33	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
34	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3,00 \cdot 10^6$	2,00	2500
35	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	$9,00 \cdot 10^{13}$	0,00	15100
36	$\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{M}$	$6,90 \cdot 10^{14}$	0,00	82469
37	$\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$	$1,90 \cdot 10^{16}$	0,00	91411
38	$\text{CH}_3 + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{M}$	$8,70 \cdot 10^{13}$	0,10	0
39	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{M}$	$2,03 \cdot 10^9$	1,00	91443
40	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$2,61 \cdot 10^5$	2,182	-1344
41	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$2,62 \cdot 10^6$	2,056	916
42	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	$3,88 \cdot 10^5$	2,5	3080
43	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$1,70 \cdot 10^7$	2,1	4868
44	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	$4,24 \cdot 10^6$	2,1	4868
45	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	$3,19 \cdot 10^1$	3,17	7171
46	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	$1,45 \cdot 10^1$	3,17	6935
47	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$9,64 \cdot 10^{10}$	0,00	12578
48	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{M}$	$5,40 \cdot 10^{11}$	0,454	2600
49	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{M}$	$5,40 \cdot 10^{11}$	0,454	3600
50	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	$1,20 \cdot 10^{13}$	0,00	0
51	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
52	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
53	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
54	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
55	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
56	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
57	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$6,30 \cdot 10^{10}$	0,00	2600
58	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	$4,68 \cdot 10^2$	3,16	5380
59	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$1,57 \cdot 10^{15}$	-1,00	0
60	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$7,23 \cdot 10^{13}$	-1,00	3577
61	$\text{HCOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
62	$\text{HCOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$2,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
63	$\text{HCOH} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$	$8,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
64	$\text{HCOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
65	$\text{HCOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
66	$\text{HCOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
67	$\text{HCOH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
68	$\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	$1,00 \cdot 10^{18}$	-1,56	0
69	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,13 \cdot 10^7$	2,00	3000

	<b>Reação</b>	<b>A</b>	$\beta$	<b>Ea</b>
70	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0,00	0
71	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$2,50 \cdot 10^{13}$	0,00	0
72	$\text{CH}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	$1,10 \cdot 10^{11}$	0,00	1000
73	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
74	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
75	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	$3,29 \cdot 10^{21}$	-3,30	2868
76	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} + \text{H}$	$3,29 \cdot 10^{21}$	-3,30	2868
77	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$1,01 \cdot 10^{21}$	-3,30	1508
78	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$7,28 \cdot 10^{19}$	-2,54	1809
79	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$1,29 \cdot 10^{20}$	-3,30	284
80	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
81	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{H}$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
82	$\text{CH}_2 + \text{HCCO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
83	$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}$	$1,20 \cdot 10^{13}$	0,00	6600
84	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{M}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
85	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
86	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	$1,20 \cdot 10^{14}$	0,00	0
87	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$	$7,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
88	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	$7,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
89	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}$	$1,50 \cdot 10^{14}$	0,00	0
90	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{H}$	$1,30 \cdot 10^{14}$	0,00	0
91	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
92	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
93	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
94	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	$3,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0
95	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
96	$\text{CH}_2(\text{s}) + \text{CH}_2\text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	$1,60 \cdot 10^{14}$	0,00	0
97	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{O}$	$3,30 \cdot 10^{13}$	0,00	0
98	$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	$5,70 \cdot 10^{13}$	0,00	0
99	$\text{CH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
100	$\text{CH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{CO}$	$3,40 \cdot 10^{12}$	0,00	690
101	$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$1,17 \cdot 10^{15}$	-0,75	0
102	$\text{CH} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	$9,46 \cdot 10^{13}$	0,00	-515
103	$\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
104	$\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
105	$\text{CH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
106	$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$6,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
107	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$3,43 \cdot 10^9$	1,18	-447
108	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	$2,19 \cdot 10^8$	1,77	3000
109	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	$3,31 \cdot 10^{16}$	0,00	81000
110	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	$1,80 \cdot 10^{13}$	0,00	3080
111	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$7,58 \cdot 10^{12}$	0,00	410
112	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$1,86 \cdot 10^{17}$	-1,00	17000

	Reação	A	$\beta$	Ea
113	$\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
114	$\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$1,19 \cdot 10^{13}$	0,25	0
115	$\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
116	$\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
117	$\text{HCOOH} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2,09 \cdot 10^{14}$	0,00	40400
118	$\text{HCOOH} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	$1,35 \cdot 10^{15}$	0,00	60600
119	$\text{HCOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2,62 \cdot 10^6$	2,056	916
120	$\text{HCOOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,85 \cdot 10^7$	1,50	-962
121	$\text{HCOOH} + \text{H} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{H}$	$4,24 \cdot 10^6$	2,10	4868
122	$\text{HCOOH} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{OH}$	$6,06 \cdot 10^{13}$	-0,35	2988
123	$\text{HCOOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{OH}$	$3,90 \cdot 10^{-7}$	5,8	2200
124	$\text{HCOOH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$	$2,40 \cdot 10^{19}$	-2,2	14030
125	$\text{HCOOH} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + \text{OH}$	$1,77 \cdot 10^{18}$	-1,9	2975
126	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$9,42 \cdot 10^3$	2,25	-2351
127	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	$6,17 \cdot 10^{14}$	0,00	3000
128	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	$2,53 \cdot 10^{12}$	0,00	47688
129	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	$5,80 \cdot 10^{13}$	0,00	22934
130	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3 + \text{M}$	$5,94 \cdot 10^{23}$	-1,68	91163
131	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} + \text{M}$	$1,25 \cdot 10^{23}$	-1,54	96005
132	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$2,79 \cdot 10^{13}$	0,09	66136
133	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}_2 + \text{M}$	$7,24 \cdot 10^{11}$	0,095	91007
134	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,74 \cdot 10^{11}$	0,27	600
135	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$	$4,64 \cdot 10^{11}$	0,15	0
136	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$7,46 \cdot 10^{11}$	0,3	1634
137	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2$	$1,23 \cdot 10^7$	1,8	5098
138	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2$	$2,58 \cdot 10^7$	1,65	2827
139	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	$1,50 \cdot 10^7$	1,6	3038
140	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$9,41 \cdot 10^7$	1,7	5459
141	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,88 \cdot 10^7$	1,85	1824
142	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$1,58 \cdot 10^7$	2,00	4448
143	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{CH}_4$	$2,19 \cdot 10^2$	3,18	9622
144	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_4$	$7,28 \cdot 10^2$	2,99	7948
145	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	$1,45 \cdot 10^2$	2,99	7649
146	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,23 \cdot 10^4$	2,55	15750
147	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$8,20 \cdot 10^3$	2,55	10750
148	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	$2,50 \cdot 10^{12}$	0,00	24000
149	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	$1,16 \cdot 10^{35}$	-5,89	25274
150	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	$1,35 \cdot 10^{38}$	-6,96	23800
151	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2$	$4,68 \cdot 10^2$	3,16	5380
152	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2$	$4,00 \cdot 10^{10}$	0,00	1100
153	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
154	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
155	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0

	Reação	A	$\beta$	Ea
156	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2$	$4,82 \cdot 10^{14}$	0,00	5017
157	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
158	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
159	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
160	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
161	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} + \text{OH}$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
162	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$5,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0
163	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	25000
164	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$9,24 \cdot 10^6$	1,50	-962
165	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,72 \cdot 10^5$	2,40	815
166	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCOOH}$	$3,00 \cdot 10^{15}$	-1,076	0
167	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$	$1,77 \cdot 10^{18}$	-1,90	2975
168	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{OH}$	$3,72 \cdot 10^{13}$	-0,20	3556
169	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$	$4,66 \cdot 10^{13}$	-0,35	2988
170	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2$	$1,85 \cdot 10^{12}$	0,40	5359
171	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	$3,90 \cdot 10^{-7}$	5,80	2200
172	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{CH}_4$	$2,45 \cdot 10^1$	3,15	5727
173	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$2,40 \cdot 10^{19}$	-2,20	14030
174	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	$2,32 \cdot 10^{11}$	0,40	14864
175	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	42200
176	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
177	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
178	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
179	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
180	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{OH}$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0,00	0
181	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO} + \text{H}$	$4,90 \cdot 10^{14}$	-0,50	0
182	$\text{CH}_2\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO} + \text{OH}$	$7,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0
183	$\text{CH}_2\text{CHO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{O}_2$	$3,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0
184	$\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$	$1,17 \cdot 10^{43}$	-9,83	43756
185	$\text{CH}_2\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	$1,81 \cdot 10^{43}$	-9,61	45868
186	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	$5,50 \cdot 10^{-1}$	4,00	8300
187	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$5,40 \cdot 10^2$	3,50	5210
188	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	$3,00 \cdot 10^7$	2,00	5115
189	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$7,23 \cdot 10^6$	2,00	864
190	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$1,25 \cdot 10^{14}$	0,00	8000
191	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
192	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
193	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
194	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
195	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$	$3,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0
196	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
197	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	$2,89 \cdot 10^{28}$	-5,40	7585
198	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH}$	$4,90 \cdot 10^{11}$	-0,48	8357

	<b>Reação</b>	<b>A</b>	$\beta$	<b>Ea</b>
199	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_4OH$	$1,29 \cdot 10^{12}$	0,00	-817
200	$C_2H_4OH + O_2 \rightarrow HOC_2H_4O_2$	$1,00 \cdot 10^{12}$	0,00	-1100
201	$HOC_2H_4O_2 \rightarrow CH_2O + CH_2O + OH$	$6,00 \cdot 10^{10}$	0,00	24500
202	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	$3,36 \cdot 10^{-7}$	6,00	1692
203	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	$2,02 \cdot 10^{13}$	0,00	5936
204	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_3 + HCO$	$1,02 \cdot 10^7$	1,88	179
205	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_2HCO + H$	$3,39 \cdot 10^6$	1,88	179
206	$C_2H_4 + CH_3 \rightarrow C_2H_3 + CH_4$	$6,62 \cdot 10^0$	3,70	9500
207	$C_2H_4 + H(+M) \rightarrow C_2H_5(+M)$	$1,08 \cdot 10^{12}$	0,454	1822
208	$C_2H_4(+M) \rightarrow C_2H_2 + H_2(+M)$	$1,80 \cdot 10^{14}$	0,00	87000
209	$C_2H_3 + H(+M) \rightarrow C_2H_4(+M)$	$6,10 \cdot 10^{12}$	0,27	280
210	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$9,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
211	$C_2H_3 + O \rightarrow CH_2CO + H$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
212	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + HCO$	$1,70 \cdot 10^{29}$	-5,312	6500
213	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2HCO + O$	$5,50 \cdot 10^{14}$	-0,611	5260
214	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow C_2H_2 + HO_2$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	6,00	9484
215	$C_2H_3 + OH \rightarrow C_2H_2 + H_2O$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
216	$C_2H_3 + C_2H \rightarrow C_2H_2 + C_2H_2$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
217	$C_2H_3 + CH \rightarrow CH_2 + C_2H_2$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
218	$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow CH_2CHCH_2 + H$	$4,73 \cdot 10^{13}$	3,70	5677
219	$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_3H_6$	$4,46 \cdot 10^{56}$	-13,00	13865
220	$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
221	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	$3,37 \cdot 10^7$	2,00	14000
222	$C_2H_2 + OH \rightarrow HCCOH + H$	$5,04 \cdot 10^5$	2,30	13500
223	$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_2CO + H$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	4,50	-1000
224	$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_3 + CO$	$4,83 \cdot 10^{-4}$	4,00	-2000
225	$HCCOH + H \rightarrow CH_2CO + H$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
226	$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	$6,12 \cdot 10^6$	2,00	1900
227	$C_2H_2 + O \rightarrow HCCO + H$	$1,43 \cdot 10^7$	2,00	1900
228	$C_2H_2 + O \rightarrow C_2H + OH$	$3,16 \cdot 10^{15}$	-0,60	15000
229	$C_2H_2 + CH_3 \rightarrow C_2H + CH_4$	$1,81 \cdot 10^{11}$	0,00	17289
230	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow HCCO + OH$	$4,00 \cdot 10^7$	1,50	30100
231	$C_2H_2 + M \rightarrow C_2H + H$	$4,20 \cdot 10^{16}$	0,00	107000
232	$C_2H_2 + H(+M) \rightarrow C_2H_3(+M)$	$3,11 \cdot 10^{11}$	0,58	2589
233	$CHOCHO(+M) \rightarrow CH_2O + CO(+M)$	$4,27 \cdot 10^{12}$	0,00	50600
234	$CHOCHO \rightarrow CO + CO + H_2$	$4,07 \cdot 10^{42}$	-8,50	69278
235	$CHOCHO + OH \rightarrow HCO + CO + H_2O$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
236	$CHOCHO + O \rightarrow HCO + CO + OH$	$7,24 \cdot 10^{12}$	0,00	1970
237	$CHOCHO + H \rightarrow CH_2O + HCO$	$1,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0
238	$CHOCHO + HO_2 \rightarrow HCO + CO + H_2O_2$	$1,70 \cdot 10^{12}$	0,00	107000
239	$CHOCHO + CH_3 \rightarrow HCO + CO + CH_4$	$1,74 \cdot 10^{12}$	0,00	8440
240	$CHOCHO + O_2 \rightarrow HCO + CO + HO_2$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	37000
241	$CH_3CO(+M) \rightarrow CH_3 + CO(+M)$	$3,00 \cdot 10^{12}$	0,00	16722

	Reação	A	$\beta$	Ea
242	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_2$	$1,75 \cdot 10^{12}$	0,00	1350
243	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}$	$2,71 \cdot 10^4$	2,75	714
244	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \rightarrow \text{HCCO} + \text{H}_2$	$2,00 \cdot 10^{14}$	0,00	8000
245	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{HCCO} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	8000
246	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCCO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	2000
247	$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$	$3,73 \cdot 10^{12}$	0,00	-1013
248	$\text{CH}_2\text{CO}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}(+\text{M})$	$3,00 \cdot 10^{14}$	0,00	70980
249	$\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	$4,09 \cdot 10^5$	2,39	864,3
250	$\text{C}_2\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{CH} + \text{CO}$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
251	$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{HCCO} + \text{H}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
252	$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$	$9,04 \cdot 10^{12}$	0,00	-457
253	$\text{HCCO} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH} + \text{CO}$	$1,00 \cdot 10^{11}$	0,00	3000
254	$\text{HCCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2(\text{s}) + \text{CO}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
255	$\text{HCCO} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{COCO}$	$8,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
256	$\text{HCCO} + \text{O} \rightarrow \text{CH} + \text{CO}_2$	$2,95 \cdot 10^{13}$	0,00	1113
257	$\text{HCCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{CO} + \text{O}$	$2,50 \cdot 10^8$	1,00	0
258	$\text{HCCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HCO}$	$2,40 \cdot 10^{11}$	0,00	-854
259	$\text{HCCO} + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
260	$\text{HCCO} + \text{HCCO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
261	$\text{HCCO} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
262	$\text{C}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{C}_\text{H} + \text{CO}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
263	$\text{C}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{CO}$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
264	$\text{C}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
265	$\text{C}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO} + \text{O}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
266	$\text{C}_3\text{H}_8(+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3(+\text{M})$	$7,90 \cdot 10^{22}$	-1,80	88629
267	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$4,76 \cdot 10^4$	2,55	16492
268	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$9,64 \cdot 10^3$	2,60	13909
269	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$3,16 \cdot 10^7$	1,80	934
270	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$7,08 \cdot 10^6$	1,90	-159
271	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{OH}$	$3,73 \cdot 10^6$	2,40	5504
272	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_3 + \text{OH}$	$5,48 \cdot 10^5$	2,50	3139
273	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_3 + \text{H}_2$	$1,30 \cdot 10^6$	2,40	4471
274	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2$	$1,33 \cdot 10^6$	2,54	6756
275	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_4$	$9,04 \cdot 10^{-1}$	3,65	7153
276	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_3 + \text{CH}_4$	$1,51 \cdot 10^0$	3,46	5480
277	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	$1,00 \cdot 10^3$	3,10	8830
278	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	$6,00 \cdot 10^2$	3,30	10500
279	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$	$1,51 \cdot 10^0$	3,46	7470
280	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$	$9,03 \cdot 10^{-1}$	3,65	9140
281	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_2\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$2,35 \cdot 10^2$	3,30	19842
282	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_2\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{CHCH}_3$	$7,83 \cdot 10^1$	3,30	18169
283	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3(+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3(+\text{M})$	$1,23 \cdot 10^{13}$	-0,10	30202
284	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCH}_3(+\text{M})$	$5,70 \cdot 10^9$	1,16	874



	<b>Reação</b>	<b>A</b>	$\beta$	<b>Ea</b>
285	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}_2$	$1,88 \cdot 10^{20}$	-2,69	7109
286	$\text{CH}_3\text{CHCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}_2$	$3,83 \cdot 10^{26}$	-4,44	7724
287	$\text{CH}_3\text{CHCH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
288	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
289	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$	$3,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0
290	$\text{CH}_3\text{CHCH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$	$3,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0
291	$\text{HCCHCH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
292	$\text{CH}_2\text{CCH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
293	$\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	$2,50 \cdot 10^{12}$	0,00	70000
294	$\text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{H}_2$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	80000
295	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	$9,64 \cdot 10^3$	2,60	13910
296	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3,12 \cdot 10^6$	2,00	-298
297	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$1,11 \cdot 10^6$	2,00	1451
298	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{HCCHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$2,11 \cdot 10^6$	2,00	2778
299	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCO} + \text{H} + \text{H}$	$5,01 \cdot 10^7$	1,76	76
300	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO}$	$1,58 \cdot 10^7$	1,76	-1216
301	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{OH}$	$5,24 \cdot 10^{11}$	0,70	5884
302	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{HCCHCH}_3 + \text{OH}$	$1,20 \cdot 10^{11}$	0,70	8959
303	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_3 + \text{OH}$	$6,03 \cdot 10^{10}$	0,70	7632
304	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	$7,23 \cdot 10^{12}$	0,00	1302
305	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{H}_2$	$1,73 \cdot 10^5$	2,50	2492
306	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_3 + \text{H}_2$	$4,09 \cdot 10^5$	2,50	9794
307	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{HCCHCH}_3 + \text{H}_2$	$8,04 \cdot 10^5$	2,50	12284
308	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{CH}_4$	$2,22 \cdot 10^0$	3,50	5675
309	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_3 + \text{CH}_4$	$8,43 \cdot 10^{-1}$	3,50	11656
310	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{HCCHCH}_3 + \text{CH}_4$	$1,35 \cdot 10^0$	3,50	12848
311	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	$1,08 \cdot 10^7$	1,90	17010
312	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$	$4,00 \cdot 10^6$	2,00	0
313	$\text{CH}_3\text{CHCO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{OH}$	$7,60 \cdot 10^8$	1,50	8500
314	$\text{CH}_3\text{CHCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{H}_2$	$2,00 \cdot 10^5$	2,50	2500
315	$\text{CH}_3\text{CHCO} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	2000
316	$\text{CH}_3\text{CHCO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO} + \text{CO}$	$3,00 \cdot 10^7$	2,00	0
317	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
318	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{OH}$	$7,42 \cdot 10^{12}$	0,00	1970
319	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCO} + \text{H}$	$5,01 \cdot 10^7$	1,76	76
320	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{H}_2$	$3,98 \cdot 10^{13}$	0,00	4200
321	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCO}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	3500
322	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{HO}_2$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	36000
323	$\text{CH}_2\text{CHCO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	34000
324	$\text{CH}_2\text{CHCO} + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}_2$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
325	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{OH}$	$1,82 \cdot 10^{13}$	-0,41	22859
326	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{HO}_2$	$4,99 \cdot 10^{15}$	-1,40	22428
327	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{CH}_2\text{O}$	$1,06 \cdot 10^{10}$	0,34	12838

	<b>Reação</b>	<b>A</b>	$\beta$	<b>Ea</b>
328	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$2,78 \cdot 10^{25}$	-4,80	15468
329	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O} + \text{OH}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
330	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$	$3,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0
331	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
332	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{H}_2$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
333	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	$1,88 \cdot 10^{26}$	-3,60	5468
334	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{H}$	$1,81 \cdot 10^{14}$	0,00	0
335	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{CH}_4$	$3,02 \cdot 10^{12}$	-0,32	-131
336	$\text{HCCHCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{HCO}$	$1,09 \cdot 10^{23}$	-3,29	3892
337	$\text{HCCHCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCO} + \text{H} + \text{O}$	$1,60 \cdot 10^{15}$	-0,78	3135
338	$\text{HCCHCH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHCO} + \text{H}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
339	$\text{HCCHCH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{CCCH} + \text{H}_2$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
340	$\text{HCCHCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{CCCH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
341	$\text{HCCHCH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{H}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
342	$\text{CH}_2\text{CCH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{H}$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
343	$\text{CH}_2\text{CCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$	$1,09 \cdot 10^{22}$	-3,29	3892
344	$\text{CH}_2\text{CCH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
345	$\text{CH}_2\text{CCH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{H}_3\text{CCCH} + \text{H}_2$	$4,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
346	$\text{CH}_2\text{CCH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_3\text{CCCH} + \text{H}_2\text{O}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
347	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{HO}_2$	$4,00 \cdot 10^{10}$	0,00	1100
348	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2 + \text{CO}_2$	$4,68 \cdot 10^2$	3,16	5380
349	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$3,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
350	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(+\text{M})$	$5,40 \cdot 10^{11}$	0,454	2600
351	$\text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2$	$2,00 \cdot 10^7$	2,00	5000
352	$\text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	$1,34 \cdot 10^7$	1,88	179
353	$\text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^7$	2,00	1000
354	$\text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH}_4$	$1,50 \cdot 10^0$	3,50	5600
355	$\text{H}_2\text{CCCH}_2 \rightarrow \text{H}_3\text{CCCH}$	$1,48 \cdot 10^{13}$	0,00	60401
356	$\text{H}_3\text{CCCH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2$	$2,00 \cdot 10^7$	2,00	5000
357	$\text{H}_3\text{CCCH} + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	$1,50 \cdot 10^{13}$	0,00	2102
358	$\text{H}_3\text{CCCH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2\text{O}$	$1,00 \cdot 10^7$	2,00	1000
359	$\text{H}_3\text{CCCH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH}_4$	$1,50 \cdot 10^0$	3,50	5600
360	$\text{H}_3\text{CCCH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	$5,12 \cdot 10^{10}$	1,00	2060
361	$\text{H}_3\text{CCCH} + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_3(+\text{M})$	$6,50 \cdot 10^{12}$	0,00	2000
362	$\text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CHCH}_2(+\text{M})$	$1,20 \cdot 10^{11}$	0,69	3007
363	$\text{H}_2\text{CCCH}_2 + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CCH}_3(+\text{M})$	$8,49 \cdot 10^{12}$	0,00	2000
364	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCO}$	$3,00 \cdot 10^{10}$	0,00	2868
365	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}$	$1,40 \cdot 10^{14}$	0,00	1000
366	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,00	100
367	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0
368	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{H}_2\text{CCCH}_2(+\text{M})$	$1,66 \cdot 10^{15}$	-0,37	0
369	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}(+\text{M}) \rightarrow \text{H}_3\text{CCCH}(+\text{M})$	$1,66 \cdot 10^{15}$	-0,37	0
370	$\text{C}_3\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCCO} + \text{CO} + \text{H}$	$2,00 \cdot 10^{12}$	0,00	0

	<b>Reação</b>	<b>A</b>	$\beta$	<b>Ea</b>
371	$C_3H_2 + O \rightarrow C_2H_2 + CO$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
372	$C_3H_2 + OH \rightarrow C_2H_2 + HCO$	$5,00 \cdot 10^{13}$	0,00	0

As unidades na tabela estão expressas em função de *mol*, *cm*<sup>3</sup>, *s*, *K* e *cal/mol*.