

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

**SOLUÇÃO VIA LES DE CHAMAS DIFUSIVAS DE METANO,
METANOL E ETANOL**

TESE DE DOUTORADO

GREICE DA SILVA LORENZZETTI ANDREIS

**PORTO ALEGRE, RS
2011**

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

**SOLUÇÃO VIA LES DE CHAMAS DIFUSIVAS DE METANO,
METANOL E ETANOL**

GREICE DA SILVA LORENZZETTI ANDREIS

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

Área de Concentração: Projetos, Simulação, Controle e Otimização de Processos Químicos e Biológicos

Orientador:

Prof. Álvaro Luiz de Bortoli, D.Sc.

Co-Orientadora:

Prof. Lígia Damasceno Ferreira Marczak, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2011**

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 Via LES de Chamas Difusivas de Metano, Metanol e Etanol*, elaborada por Greice da Silva Lorenzetti Andreis como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Oleg Khatchatourian, D.Sc., DCEEng/UNIJUÍ-RS

Prof. Dimitrios Samios, D.Sc., Instituto de Química/UFRGS-RS

Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc., PPGEQ/UFRGS-RS

*Os sonhos alimentam o nosso querer viver, e as nossas ações concretizam
nossos sonhos.*

Greice S. L. Andreis

Agradecimentos

Grandes pessoas contribuíram efetivamente em minha formação ética, moral, acadêmica e profissional. O apoio da minha família, que tanto amo, foi fundamental em todos os momentos. Agradeço aos meus pais, Leda e Valdivino, pela educação que tive e pelo amor que sempre tiveram um pelo outro, e que refletiu em mim e em minha irmã Priscila, que tanto admiro. Agradeço ao meu esposo, André, por todos os momentos de estudo, trabalho e amor divididos diariamente.

Sou grata à Prof. Mauren T. Pize pela direção indicada à Iniciação Científica, a qual me trouxe até aqui. Agradeço também ao Prof. Oclide J. Dotto, meu orientador de Iniciação Científica e também grande amigo, pelo apoio e orientação necessários para minha formação. Agradeço também a todos os que colaboraram com minha conclusão do Mestrado em Matemática Aplicada e ingresso no Doutorado em Engenharia Química.

Agradeço à excelente receptividade que tive por funcionários, colegas e professores do PPGEQ, em especial aos professores Rafael P. Soares, Nilson R. Marcílio e Lígia D. F. Marczak, minha co-orientadora.

Pelas maravilhosas oportunidades e por acreditar em meu potencial, agradeço ao professor, orientador e amigo, Prof. Álvaro L. de Bortoli. Poucas são as pessoas que nos incentivam a crescer, e estas merecem ser sempre lembradas.

Agradecimentos também aos integrantes do grupo de pesquisa GMS/DFC (Grupo em Modelagem e Simulação em Dinâmica de Fluidos e Combustão) pela troca de experiências e trabalhos em conjunto.

Ter todas estas pessoas em minha vida é um grande presente de Deus, sempre presente em minhas decisões e atitudes.

Agradeço à CAPES pela bolsa de doutorado e ao PPGEQ pelos auxílios concedidos para participação em eventos.

Resumo

Neste trabalho apresenta-se a modelagem de chamas difusivas na forma de jato, para baixo número de *Mach* e elevado número de *Damköhler*. O modelo é baseado na solução das equações na forma *flamelet* para a parte química e na fração de mistura para o fluxo. Este modelo descreve bem o comportamento de chamas difusivas, exceto na sua extremidade (ponta), onde geralmente surgem instabilidades. Resultados numéricos são apresentados para uma cinética química de uma e multietapas, utilizando a técnica LES (*Large-Eddy Simulation*) com o modelo de *Smagorinsky* para a viscosidade turbulenta. A discretização das equações governantes é feita em diferenças finitas, com a aplicação da técnica TVD (*Total Variation Diminishing*). Além disso, apresentam-se mecanismos reduzidos multietapas para o metano, o metanol e o etanol, visando obter resultados realistas. A modelagem de chamas de metanol e etanol diferencia-se da modelagem de chamas de metano por ocorrer uma mudança de fase antes da combustão. Modela-se o efeito global das gotas usando uma descrição Lagrangeana que é incorporada à descrição Euleriana do escoamento, via termos fonte. Testes numéricos foram realizados para chamas difusivas de metano, metanol e etanol, e os resultados estão em concordância com os dados encontrados na literatura.

Palavras-chave: Chamas Difusivas, LES, Metano, Metanol, Etanol.

Abstract

This work presents a model for a jet diffusion flame, for low Mach and high Damköhler numbers. The model is based on the solution of the flamelet equations for the chemistry and on the mixture fraction for the flow. This model describes well the behavior of diffusion flames, except at the flame tip, where instabilities can often occur. Numerical results are presented for an one-step and multi-step chemical kinetic models, using the LES (Large-Eddy Simulation) technique with the Smagorinsky model for the turbulent viscosity. The discretization of the governing equations follows the finite difference method, with the application of the TVD (Total Variation Diminishing) technique. Besides, multi-step reduced mechanisms for the methane, the methanol and the ethanol are employed, obtaining realistic results. The flame modeling of methanol and ethanol differs from the modeling of methane flames because of a phase change occurs before the combustion. The droplets global effect is modeled based on a Lagrangian description, which is incorporated into the Eulerian description of the flow through source terms. Numerical tests were carried out for methane, methanol and ethanol diffusion flames, and the results compare well with data in the literature.

Key-words: Diffusion Flames, LES, Methane, Methanol, Ethanol.

Sumário

| | |
|---|--------------|
| Lista de Figuras | xvi |
| Lista de Tabelas | xvii |
| Lista de Símbolos | xxiii |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Objetivos | 4 |
| 1.1.1 Metas | 4 |
| 2 Revisão Bibliográfica | 7 |
| 2.1 Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis | 7 |
| 2.1.1 Combustíveis Fósseis | 8 |
| 2.1.2 Biocombustíveis | 10 |
| 2.1.3 Combustíveis a Serem Tratados: Metano, Metanol e Etanol | 12 |
| 2.2 Abordagens Analítica e Numérica para Processos de Combustão | 18 |
| 3 Metodologia | 27 |
| 3.1 Obtenção das Equações Governantes | 28 |
| 3.1.1 Modelo <i>Flamelet</i> | 33 |
| 3.1.2 Aplicação da Técnica LES às Equações Governantes | 37 |
| 3.1.3 Equações Governantes na Forma Adimensional | 41 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.1.4 | Modelo Euleriano/Lagrangeano para um <i>Spray</i> | 43 |
| 3.2 | Obtenção de Mecanismos Cinéticos Reduzidos | 45 |
| 3.2.1 | Estratégia de Redução de Mecanismos Cinéticos Detalhados | 46 |
| 3.2.2 | Mecanismo Reduzido para o Metano | 47 |
| 3.2.3 | Mecanismo Reduzido para o Metanol | 54 |
| 3.2.4 | Mecanismo Reduzido para o Etanol | 56 |
| 3.3 | Procedimento de Solução | 60 |
| 3.3.1 | Domínio e Malha Computacional | 60 |
| 3.3.2 | Condição Inicial e Condições de Contorno | 62 |
| 3.3.3 | Discretização das Equações | 65 |
| 3.3.4 | Métodos de Solução para as Equações Aproximadas | 67 |
| 4 | Resultados e Discussão | 69 |
| 4.1 | Validação da Metodologia | 69 |
| 4.2 | Resultados Numéricos | 75 |
| 4.2.1 | Resultados Bidimensionais para Chamas de Metano | 75 |
| 4.2.2 | Resultados Tridimensionais para Chamas de Metano, Metanol e Etanol | 78 |
| 5 | Conclusões | 85 |
| 5.1 | Produção Científica | 86 |
| 5.2 | Sugestões para Trabalhos Futuros | 88 |
| A | Mecanismos de Reação | 89 |
| A.1 | Mecanismo para Chamas de Metano/Ar | 89 |
| A.2 | Mecanismo para Chamas de Etanol/Ar | 90 |
| | Referências Bibliográficas | 98 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Consumo mundial de energia no ano de 2005 obtida por recursos fósseis, nucleares e renováveis (DEMIRBAS, 2008). | 8 |
| 2.2 | Evolução no tempo da temperatura local computada com DNS, RANS e LES em uma chama turbulenta. | 23 |
| 3.1 | Superfície de mistura estequiométrica em uma chama difusiva. | 35 |
| 3.2 | Caminho preferencial para a combustão do metano. | 49 |
| 3.3 | Caminho preferencial para a combustão do metanol. | 55 |
| 3.4 | Caminho preferencial para a combustão do etanol. | 58 |
| 3.5 | Queimador estudado. | 61 |
| 3.6 | Representação bidimensional da malha computacional. | 61 |
| 3.7 | Representação de um elemento da malha cartesiana tridimensional: ponto (i, j, k) e seus vizinhos. | 67 |
| 4.1 | Chama Sandia D e esquema de seu queimador. | 70 |
| 4.2 | Comparação dos resultados numéricos com dados experimentais (BARLOW; FRANK, 2003) para a fração de mistura (esquerda) e perfil de velocidade (direita) ao longo da linha central do queimador para chamas de metano. | 71 |
| 4.3 | Comparação dos resultados numéricos com dados experimentais (BARLOW; FRANK, 2003) para a temperatura (esquerda) e fração mássica do combustível CH_4 (direita) ao longo da linha central do queimador para chamas de metano. | 72 |
| 4.4 | Comparação dos resultados numéricos para as frações mássicas de CO_2 (esquerda) e H_2O (direita) ao longo da linha central do queimador com dados experimentais (BARLOW; FRANK, 2003) para chamas de metano. | 72 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.5 | Comparação dos resultados numéricos com dados experimentais (BARLOW; FRANK, 2003) para a fração mássica do CO ao longo da linha central do queimador (esquerda) e no espaço da fração de mistura (direita) para chamas de metano. | 73 |
| 4.6 | Resultados numéricos para as frações mássicas de H_2O , CO_2 e CO no espaço da fração de mistura para chamas de metanol. | 74 |
| 4.7 | Resultados numéricos para as frações mássicas de H_2O , CO_2 e CO no espaço da fração de mistura para chamas de etanol. | 74 |
| 4.8 | Velocidade média normalizada (esquerda) e fração de mistura (direita) para uma chama de metano (caso bidimensional). | 75 |
| 4.9 | Fração de mistura (a), temperatura (b) e fração mássica do metano (c) no instante de 1 s (1024×127 células). | 76 |
| 4.10 | Frações mássicas instantâneas (1 s) dos principais produtos de combustão para uma chama de metano (caso bidimensional): (a) CO_2 , (b) H_2O , (c) CO e (d) H_2 | 77 |
| 4.11 | Comparação da fração de mistura para chamas de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, em 0,4 s. | 80 |
| 4.12 | Comparação da temperatura para chamas de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, em 0,4 s. | 81 |
| 4.13 | Comparação da fração mássica de H_2O para chamas de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, em 0,4 s. | 82 |
| 4.14 | Comparação da fração mássica de CO_2 para chamas de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, em 0,4 s. | 83 |
| 4.15 | Comparação da fração mássica de CO para chamas de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, em 0,4 s. | 84 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|---|----|
| A.1 | Mecanismo para chamas de metano/ar (as unidades são <i>mol</i> , <i>cm</i> ³ , <i>s</i> , <i>K</i> e <i>cal/mol</i>) (PETERS, 1992). | 90 |
| A.2 | Mecanismo para chamas de etanol/ar (as unidades são <i>mol</i> , <i>cm</i> ³ , <i>s</i> , <i>K</i> e <i>cal/mol</i>) (MARINOV, 1999). | 91 |

Lista de Símbolos

Letras Gregas

| | |
|---------------|---|
| χ | Taxa de dissipação escalar ($1/s$) |
| ΔT | Variação da temperatura (K) |
| Δ | Tamanho do filtro (m) |
| δ_{ij} | Função delta de <i>Kronecker</i> |
| κ | Condutividade térmica ($J/(s\ m\ K)$) |
| μ | Viscosidade dinâmica ($kg/(m\ s)$) |
| ν | Viscosidade cinemática (m^2/s) |
| ν', ν'' | Coefficientes estequiométricos |
| ν_i | Coefficiente estequiométrico líquido |
| ϕ | Razão de equivalência ou limitador de fluxo |
| ρ | Massa específica (kg/m^3) |
| ρ_{in} | Massa específica do oxidante (kg/m^3) |
| ρ_{out} | Massa específica dentro do bocal (kg/m^3) |
| τ | Coordenada temporal no modelo <i>flamelet</i> (s) |
| τ_d | Tempo de vida da gota (s) |
| τ_{ij} | Tensor das tensões viscosas ($kg/(m^2\ s^2)$) |

Subscritos

| | |
|----------|---------------------------------------|
| ∞ | Referente às condições no ar ambiente |
|----------|---------------------------------------|

| | |
|-------|---|
| b | Referente ao estado queimado |
| d | Referente à gota (<i>droplet</i>) |
| F | Referente ao combustível |
| i | Referente à espécie i |
| in | Referente às condições antes de ocorrer a mistura |
| k | Referente à reação k |
| P | Referente aos produtos de combustão |
| ref | Referente a uma quantidade de referência |
| st | Referente à condição estequiométrica |
| T | Referente à temperatura |
| t | Referente à condição turbulenta |
| u | Referente ao estado inicial não queimado |
| Z | Referente à fração de mistura |

Outros Símbolos

| | |
|---------------|--|
| $[i]$ | Concentração da espécie i (mol/m^3) |
| \dot{m}_1 | Fluxo de massa do jato de combustível ($kg/(m^2 s)$) |
| \dot{m}_2 | Fluxo de massa do jato de oxidante ($kg/(m^2 s)$) |
| \dot{w}_i | Termo fonte químico ($kg/(m^3 s)$) |
| \dot{w}_T | Taxa de geração de calor ($kg K/(m^3 s)$) |
| \mathcal{M} | Símbolo químico |
| A | Fator de frequência |
| B_M | Número de transferência de massa (<i>Spalding</i>) |
| c_0 | Velocidade do som (m/s) |
| c_p | Calor específico à pressão constante ($J/(kg K)$) |
| C_s | Coeficiente de <i>Smagorinsky</i> |
| $c_{p,v}$ | Calor específico da gota ($J/(kg K)$) |
| D | Difusividade (m^2/s) ou diâmetro externo (m) |

| | |
|------------|---|
| d | Diâmetro (m) |
| Da | Número de <i>Damköhler</i> |
| E | Energia de ativação (J/mol) |
| E_c | Número de <i>Eckert</i> |
| f_1, f_2 | Fatores de correção devido ao arraste de <i>Stokes</i> |
| g | Aceleração gravitacional (m/s^2) |
| h | Entalpia específica (J/kg) |
| h_v | Entalpia de vaporização (J/kg) |
| k | Velocidade específica de reação |
| l, L | Comprimento (m) |
| L_e | Número de <i>Lewis</i> |
| L_V | Calor latente de vaporização (J/kg) |
| m | Massa (kg) |
| Ma | Número de <i>Mach</i> |
| N | Número de gotas |
| n | Número de espécies químicas |
| n_i | Número de moles da espécie i |
| N_u | Número de <i>Nusselt</i> |
| p | Pressão (Pa) |
| Pr | Número de <i>Prandtl</i> |
| Q | Calor de combustão (J/mol) |
| Q_d | Taxa de transferência de calor no interior da gota (J/s) |
| q_R | Taxa volumétrica de transferência de calor devido à radiação ($J/(s\ m^3)$) |
| Q_{rad} | Taxa de transferência de calor devido à radiação (J/s) |
| R | Constante dos gases ideais ($J/(mol\ K)$) |
| r | Número de reações químicas |
| Re | Número de <i>Reynolds</i> |
| S_c | Número de <i>Schmidt</i> |

| | |
|----------|--|
| S_h | Número de <i>Sherwood</i> |
| s_L | Velocidade de queima laminar (m/s) |
| S_{ij} | Tensor deformação ($1/s$) |
| T | Temperatura (K) |
| t | Tempo (s) |
| u | Velocidade (m/s) |
| V | Volume (m^3) |
| W | Massa molar (g/mol) |
| w | Taxa de reação ($mol/(m^3 s)$) |
| x_j | Coordenada cartesiana espacial (m) |
| Y | Fração mássica |
| Z | Fração de mistura |
| Z_e | Número de <i>Zel'dovich</i> |

Siglas

| | |
|---------|---|
| CAPES | Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior |
| CESUP | Centro Nacional de Supercomputação |
| DCEEng | Departamento de Ciências Exatas e Engenharias |
| DNS | <i>Direct Numerical Simulation</i> |
| E100 | Etanol puro |
| E20 | Mistura de 20% de etanol e 80% de gasolina |
| E22 | Mistura de 22% de etanol e 78% de gasolina |
| E85 | Mistura de 85% de etanol e 15% de gasolina |
| E95 | Mistura de 95% de etanol e 5% de gasolina |
| GE | <i>General Electric</i> |
| GMS/DFC | Grupo em Modelagem e Simulação em Dinâmica de Fluidos e Combustão |
| ILDm | <i>Intrinsic Low-Dimensional Manifold</i> |
| LES | <i>Large-Eddy Simulation</i> |

| | |
|-----------|--|
| LICC | Laboratório Integrado de Computação Científica |
| MTBE | <i>Methyl Tertiary Butyl Ether</i> |
| PETROBRAS | Petróleo Brasileiro S. A. |
| PPGEQ | Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química |
| PPGMAp | Programa de Pós-Graduação em Matemática Aplicada |
| RANS | <i>Reynolds Averaged Navier-Stokes</i> |
| REDIM | <i>Reaction Diffusion Manifold</i> |
| SUR | Técnica de sub-relaxação |
| TVD | <i>Total Variation Diminishing</i> |
| UFRGS | Universidade Federal do Rio Grande do Sul |
| UNIJUÍ | Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul |

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo, apresenta-se uma breve introdução ao estudo da combustão e os objetivos deste trabalho.

A combustão é usada há milhares de anos pela humanidade para a obtenção de energia. Os processos de obtenção de energia tendem, cada vez mais, a levar em conta restrições econômicas e ambientais. A necessidade de diminuir o consumo de petróleo, a busca por fontes alternativas de energia, e o crescente aumento da emissão de poluentes, tornam o estudo da combustão uma área de pesquisa em grande expansão (ALIM; MALALASEKERA, 2005). No início do século XXI, cerca de 90% da energia utilizada em todo o mundo provia da combustão de líquidos (álcool e gasolina), sólidos (carvão e madeira) e gases (gás natural composto de metano e outros hidrocarbonetos como o etano, o propano, os butanos e os pentanos) (WARNATZ et al., 2006).

A formação de poluentes durante a combustão de combustíveis fósseis é atualmente um tópico central e continuará sendo no futuro, principalmente pelos danos causados pelo efeito estufa (OLSSON, 2007). Compreendendo melhor os fenômenos de combustão e turbulência, pode-se tratar de maneira mais adequada a emissão de poluentes na atmosfera, a estabilidade da combustão, a eficiência do combustível utilizado e o ruído produzido durante a combustão (BUCKMASTER et al., 2005).

Pesquisas têm sido realizadas com a finalidade de reduzir dois importantes poluentes: óxidos de nitrogênio e material particulado (fuligem) (HORDESKI, 2008). O óxido de nitrogênio formado em sistemas de combustão é uma fonte significativa de

poluição ambiental (JIANG et al., 2006). A formação de NO_x durante o processo de combustão ocorre principalmente através da oxidação do nitrogênio na combustão com o ar e através da oxidação do nitrogênio com o combustível (HABIB et al., 2008). Os óxidos de nitrogênio, como os hidrocarbonetos, são precursores para a formação de ozônio (O_3). Eles também contribuem para a formação da chuva ácida, assim como os óxidos de enxofre (SO_x). O óxido nítrico (NO) é precursor do ozônio, NO_2 e nitrato, geralmente emitidos por processos de combustão. Convertidos em dióxido de nitrogênio (NO_2) na atmosfera, podem então passar por um processo fotoquímico e/ou formação de partículas. Os óxidos de nitrogênio são gases que se formam em grande parte do nitrogênio e do oxigênio atmosféricos, quando a combustão ocorre sob condições de alta temperatura e alta pressão (DEMIRBAS, 2009a).

As partículas de fuligem são formadas a partir de sistemas de combustão complexos, tais como os de motores e fornos. A fuligem é produzida a partir da combustão incompleta, ou seja, o oxidante não é suficiente para queimar os hidrocarbonetos. Um mecanismo detalhado para a formação de fuligem inclui a formação de espécies precursoras, a criação de partículas, o crescimento da superfície, a aglomeração das partículas, e a oxidação das partículas. O tamanho das partículas de fuligem aumenta rapidamente com o crescimento e a aglomeração das partículas, determinando o tamanho final das partículas de fuligem. Assim, a temperatura desempenha um fator dominante na formação e destruição da fuligem, pois o mecanismo de formação de fuligem é assumido como sendo 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 estrutura do combustível, e o índice de oxigênio, também afetam a formação e destruição da fuligem (CHANG, 2004). O estudo da produção de fuligem é geralmente realizado para hidrocarbonetos de cadeia elevada, assim como para combustíveis sólidos.

O estudo da combustão exige conhecimentos em termodinâmica, cinética das reações químicas e mecânica dos fluidos. As chamas podem ser classificadas como pré-misturadas, parcialmente pré-misturadas e não pré-misturadas (difusivas), dependendo de como o combustível e o oxidante entram na zona de combustão, e também como chamas laminares ou turbulentas, dependendo da velocidade com que o combustível é injetado na zona de combustão (PETERS, 1992). A maior parte das aplicações

de interesse envolve fluxos não pré-misturados e turbulentos. Chamas pré-misturadas são geralmente observadas quando existe intensa combustão dentro de um pequeno volume. Este é o caso dos motores de ignição à faísca. Exemplos para a combustão não pré-misturada são os motores a diesel, onde um jato de combustível líquido é injetado em ar quente comprimido dentro de um cilindro. A mistura de grandes volumes de combustível e ar pode representar um sério problema de segurança. Muitas vezes, a combustão ocorre em condição parcialmente pré-misturada para que se tenha um melhor controle da estabilidade de chamas e emissão de poluentes, como é o caso em câmaras de combustão de motores a jato ou de caldeiras a gás.

Assim, 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). Para melhor entender um escoamento é necessária a determinação precisa de sua velocidade que pode ser obtida por métodos analíticos, numéricos, ou por experimentação em laboratório.

Soluções exatas de equações não-lineares nos ajudam a entender os mecanismos dos efeitos não-lineares (POLYANIN, 2004). No entanto, as soluções analíticas são conhecidas apenas para modelos simples de combustão. Uma solução exata da propagação de chamas deve usar as equações básicas da dinâmica dos fluidos considerando a liberação e a condução de calor, além da conversão das espécies químicas nas zonas de reação. Como também é difícil, e caro, medir precisamente os componentes químicos e outras variáveis importantes na combustão, a simulação numérica torna-se uma alternativa conveniente.

Desta forma, a busca mundial por fontes alternativas de energia, a preocupação com a poluição ambiental e a utilização de simulações numéricas para descrever os fenômenos da combustão motivaram o desenvolvimento deste trabalho. A escolha de chamas de metano teve seu incentivo na busca pelo entendimento dos fenômenos de turbulência e combustão, sendo dado enfoque, posteriormente, ao metanol e ao etanol. Como sabe-se, o metanol é considerado um possível substituto da gasolina. Em função do desenvolvimento de tecnologias para a utilização de energias renováveis, o Brasil vem investindo há vários anos na produção de etanol utilizando a cana-de-

açúcar como matéria-prima, e é atualmente um dos maiores produtores mundiais de etanol.

1.1 Objetivos

Os objetivos deste trabalho são modelar chamas difusivas de metano, metanol e etanol na forma de jato, fazer a simulação numérica destas chamas e comparar os resultados numéricos com os resultados encontrados na literatura. Para esta simulação utiliza-se a formulação a baixo número de *Mach* aliada com o modelo *flamelet*, e resolvem-se as equações através da técnica LES (*Large-Eddy Simulation*). Além disso, faz-se a redução de mecanismos cinéticos detalhados para chamas de metano, metanol e etanol, obtendo mecanismos cinéticos reduzidos.

1.1.1 Metas

Com a finalidade de modelar as chamas difusivas de metano, metanol e etanol, e obter mecanismos cinéticos reduzidos para estes combustíveis, consideraram-se as seguintes metas a serem alcançadas:

1. Modelar chamas difusivas de metano (fase gasosa) para mecanismo com uma etapa;
2. Validar a modelagem comparando resultados numéricos com dados experimentais;
3. Obter mecanismos reduzidos para as chamas de metano, metanol e etanol;
4. Modelar chamas difusivas de metano, metanol e etanol para mecanismos reduzidos;
5. Validar a modelagem comparando resultados numéricos com dados da literatura.

Este trabalho divide-se em cinco capítulos. Como já visto, neste capítulo justificou-se o estudo da combustão, e apresentaram-se os objetivos da tese. O Capítulo 2

trata dos combustíveis fósseis, dos biocombustíveis, e de como a combustão vem sendo tratada desde a década de 1950. Comenta-se sobre a importância das equações de *Navier-Stokes* e sobre os modelos de turbulência. No Capítulo 3, apresenta-se a metodologia empregada, tratando da formulação para chamas difusivas, utilizando LES. Esta formulação é dividida em duas abordagens, visto que no caso de chamas de metano tem-se fase gasosa, e para chamas de metanol e etanol existe uma mudança de fase, da líquida para a gasosa. Além disso, apresenta-se uma técnica de redução de mecanismos cinéticos para chamas de metano, metanol e etanol. Os resultados numéricos para chamas difusivas de metano, metanol e etanol são apresentados no Capítulo 4. Finalmente, no Capítulo 5, apresentam-se as conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, aborda-se a importância dos combustíveis fósseis e dos biocombustíveis, além de pontos fundamentais da teoria da combustão discutidos por vários autores, as técnicas numéricas empregadas como as simulações em grandes escalas (LES), e os modelos para a obtenção da viscosidade turbulenta como os de *Smagorinsky* e de *Germano*. Os aspectos aqui tratados auxiliam no entendimento dos processos de combustão e servem como preparação para a explanação dos assuntos abordados posteriormente.

2.1 Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis

A energia pode ser obtida a partir de recursos fósseis, renováveis ou nucleares. Dentre as fontes de energia fósseis destacam-se o petróleo, o carvão, os betumes, o gás natural, o óleo de xisto e as areias betuminosas. As fontes de energia renováveis incluem a biomassa, e fontes de energia hídrica, eólica, solar (térmica e fotovoltaica), geotérmica e marinha (DEMIRBAS, 2009a). A energia nuclear é a energia liberada em uma reação nuclear, ou seja, em processos de transformação de núcleos atômicos.

Em meados do século XXI, mais de 80% da energia utilizada no mundo provia de fontes não-renováveis tais como o petróleo, o carvão e o gás natural, com um consumo total de energia aumentando em aproximadamente 4% por ano (OLSSON, 2007). O petróleo é a maior fonte de energia consumida, sendo superior ao carvão, gás natural,

energia nuclear e energias renováveis (DEMIRBAS, 2009a). Os dois principais elementos combustíveis comuns no carvão e no petróleo são o carbono e o hidrogênio (HORDESKI, 2008). Na Figura 2.1 apresenta-se o consumo mundial de energia obtida por recursos fósseis, nucleares e renováveis no ano de 2005. De 2009 para 2010, o consumo mundial de energia obtida por recursos fósseis teve um aumento de 3,1% com o petróleo, 7% com o carvão e 7,4% com o gás natural. Já o consumo de energia obtida a partir da energia nuclear teve um acréscimo de 2% neste período. O consumo de energia obtida a partir de fontes renováveis teve a maior variação de 2009 para 2010. Este aumento foi de 72,6% com a energia solar, 26,6% com a energia eólica e 1,8% com a energia geotérmica (BP Statistical Review, 2011).

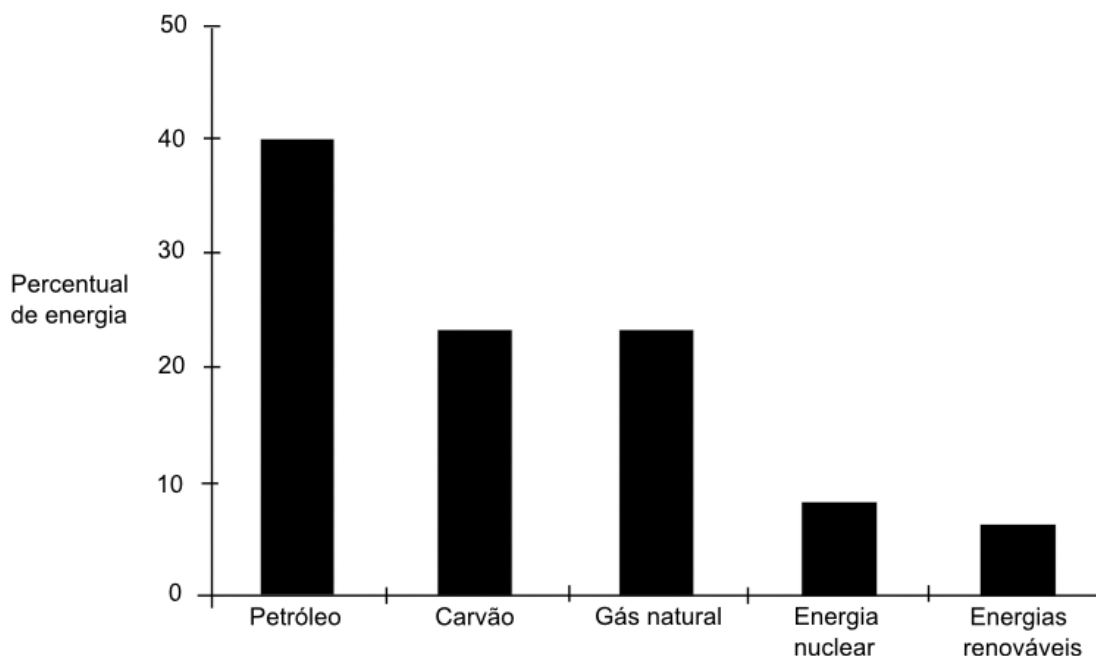


Figura 2.1: Consumo mundial de energia no ano de 2005 obtida por recursos fósseis, nucleares e renováveis (DEMIRBAS, 2008).

2.1.1 Combustíveis Fósseis

Os combustíveis fósseis são substâncias formadas por hidrocarbonetos encontrados na camada superior da crosta terrestre. Acredita-se que eles tenham se formado a partir de restos fossilizados de plantas e animais mortos por exposição ao calor e à pressão na crosta terrestre durante centenas de milhões de anos. Embora os combustíveis fósseis

ainda estejam sendo convertidos pelo calor subterrâneo e pressão, eles estão sendo consumidos muito mais rapidamente do que são criados. Portanto, os combustíveis fósseis são considerados como combustíveis não-renováveis (DEMIRBAS, 2009a).

O petróleo é um líquido espesso, de cor marrom escura ou esverdeada. Ele é composto por uma mistura complexa de vários hidrocarbonetos, principalmente de alcanos e de compostos aromáticos. As propriedades físicas do petróleo variam muito de acordo com a região onde ele é encontrado (DEMIRBAS, 2009a).

Nos Estados Unidos, em 2005, mais de 75% de todo o petróleo foi transformado e vendido como combustível sob a forma de gasolina e diesel. Destes 75%, cerca de 66% foi dedicado a combustíveis para transporte. Neste mesmo ano, a produção total de petróleo no Brasil foi estimada em 2 milhões de barris por dia, com um consumo estimado em 1,6 milhões de barris por dia, em contraste com os Estados Unidos que produziu 7,6 milhões de barris por dia, consumindo 20 milhões de barris por dia (OLSSON, 2007). Os países com maiores reservas conhecidas de petróleo até 2008 eram a Arábia Saudita, o Kuwait, a antiga União Soviética, o México e o Irã. Estes cinco países eram responsáveis por quase 70% das reservas mundiais de petróleo bruto (HORDESKI, 2008). Em 2010, o crescimento na produção de petróleo foi liderado pela China, Estados Unidos e Rússia. O Irã, Iraque, Kuwait, Qatar, Arábia Saudita, Emirados Árabes Unidos, Argélia, Líbia, Angola, Nigéria, Equador e Venezuela representaram 41,8% da produção mundial de petróleo. Além disso, em 2010 a produção chinesa cresceu em 1 milhão de barris por dia (13,4%) (BP Statistical Review, 2011).

O carvão pode ser definido como uma rocha sedimentar que se queima. Quando as plantas morrem em um pântano com pouco oxigênio, em vez de decomposição por bactérias e oxidação, a sua matéria orgânica é preservada. Com o tempo, o calor e a pressão removem a água e transformam a matéria em carvão. O primeiro passo para a formação do carvão é a compressão da matéria vegetal que ainda contém folhas e galhos. O segundo passo é a formação de lignito (carvão marrom). O lignito é amplamente utilizado como combustível para aquecimento. Na terceira etapa, carvão betuminoso é formado, que também é amplamente utilizado como combustível para aquecimento. O carvão betuminoso é a forma mais abundante do carvão e é a fonte de coque para fundição, alcatrão de carvão, e muitas formas de combustíveis modificados

quimicamente (DEMIRBAS, 2009a).

O consumo de carvão cresceu 7,6% em 2010, o maior crescimento mundial desde 2003. Atualmente, o carvão responde por 29,6% do consumo de energia mundial, acima de 25,6% há 10 anos. A produção mundial de carvão cresceu 6,3%, sendo a China responsável por 2/3 do crescimento global (BP Statistical Review, 2011).

O gás natural é constituído principalmente de metano, com quantidades menores de outros hidrocarbonetos, como etano, propano e butano junto com gases inertes como o dióxido de carbono, nitrogênio e hélio. Essa composição varia dependendo da região de origem (HORDESKI, 2008). O gás natural é utilizado como combustível de motor, e possui várias vantagens sobre a gasolina. Quando queimado, ele emite pelo menos 40% menos hidrocarbonetos e 30% menos dióxido de carbono em comparação com a gasolina. Além disso, é mais barato que a gasolina, e os custos de manutenção em motores também são menores, uma vez que o gás natural causa menor corrosão e desgaste (HORDESKI, 2008). Em 2010, o consumo de gás natural teve um aumento de 7,4%, o maior desde 1984, e sua produção cresceu em 7,3%. Atualmente, os Estados Unidos é o maior produtor mundial de gás natural (BP Statistical Review, 2011).

2.1.2 Biocombustíveis

A produção mundial de biocombustíveis em 2010 cresceu 13,8% (240 mil barris por dia). Este crescimento foi impulsionado pelos Estados Unidos (140 mil barris por dia, ou 17%) e pelo Brasil (50 mil barris por dia, ou 11,5%) (BP Statistical Review, 2011). Os biocombustíveis geralmente oferecem muitos benefícios, incluindo a sustentabilidade, a redução líquida das emissões de gases que provocam o efeito estufa e o desenvolvimento da zona rural. São produzidos a partir de óleos vegetais, açúcares de cana e de beterraba, cereais e resíduos orgânicos (da transformação da biomassa). A matéria-prima do bioetanol tem sido geralmente composta pela cana-de-açúcar e pela beterraba. A cana-de-açúcar é cultivada em países tropicais e subtropicais, enquanto que a beterraba é produzida geralmente em países de clima temperado (DEMIRBAS, 2009a).

A biomassa é uma fonte de energia limpa e renovável disponível em grande

abundância e derivada de materiais orgânicos. Todos os seres capazes de realizar fotossíntese, ou derivados deles, podem ser utilizados como biomassa. Alguns exemplos são os restos de madeira, o estrume de gado, os óleos vegetais, ou até mesmo o lixo urbano.

Tradicionalmente, o desenvolvimento de processos biológicos para transformar biomassa em energia centrou-se na produção de hidrogênio, metano e etanol. Dentre estes produtos, apenas o metano é liberado da conversão de matéria orgânica na natureza; o hidrogênio e o etanol são elementos intermediários durante a degradação anaeróbia (OLSSON, 2007).

As tecnologias de conversão para a utilização da biomassa podem ser divididas em quatro categorias básicas: os processos de combustão direta, os processos termoquímicos, os processos bioquímicos e os processos agroquímicos. Os processos de conversão termoquímica podem ser subdivididos em gaseificação, pirólise, liquefação direta e liquefação de fluido supercrítica (DEMIRBAS, 2009b). Na pirólise, a biomassa é exposta a altas temperaturas sem a presença de oxigênio, visando acelerar a decomposição da mesma. O que resta da decomposição é uma mistura de gases (metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono), líquidos (óleos vegetais) e sólidos (carvão vegetal). A diferença entre pirólise e gaseificação está no fato de a pirólise ocorrer na ausência de ar, enquanto que a gaseificação opera com aproximadamente 1/5 do ar estequiométrico utilizado na combustão. Na combustão, a queima da biomassa é realizada a altas temperaturas na presença abundante de oxigênio, produzindo vapor a alta pressão e temperatura. Esse vapor geralmente é utilizado em caldeiras ou para movimentar turbinas.

O diesel pode ser substituído pelo biodiesel fabricado a partir de óleos vegetais, sendo este melhor em termos de teor de enxofre, teor de hidrocarbonetos aromáticos, e biodegradabilidade (DEMIRBAS, 2009a). As principais desvantagens do biodiesel são a sua maior viscosidade, menor teor de energia, maior emissão de óxidos de nitrogênio, menor velocidade e potência do motor, e maior preço na atualidade (DEMIRBAS, 2009b).

O biodiesel é obtido pela reação de um álcool com óleos vegetais utilizando um processo chamado transesterificação. O objetivo deste processo é diminuir a viscosidade e o teor de oxigênio do óleo vegetal. Neste processo, um álcool (metanol, etanol

ou butanol) reage com ácidos graxos na presença de um catalisador alcalino (por exemplo KOH ou $NaOH$) para produzir biodiesel e glicerina (DEMIRBAS, 2009a).

O biogás é um combustível gasoso limpo, barato e versátil. É essencialmente uma mistura de metano e dióxido de carbono obtido pela digestão anaeróbia da biomassa, lodo de esgoto, dejetos animais e efluentes industriais. A digestão anaeróbia ocorre na ausência de ar e é normalmente realizada em algumas semanas (DEMIRBAS, 2009b).

Quando o biogás é obtido da decomposição de matéria orgânica, é composto de metano, dióxido de carbono, ar, amônia, monóxido de carbono, hidrogênio, gases de enxofre, nitrogênio e oxigênio. O metano é o mais importante de seus componentes, principalmente no processo de combustão em motores (DEMIRBAS, 2008). Dependendo do tipo e da natureza dos componentes biológicos, diferentes produtos podem ser obtidos para diferentes resíduos biodegradáveis. Para a celulose pura, por exemplo, o produto de biogás é de 50% de metano e 50% de dióxido de carbono. A mistura de resíduos de matérias-primas produz o biogás com as concentrações de metano de 40% a 60%, em volume. Óleos e gorduras podem produzir biogás com 70% de metano (DEMIRBAS, 2009a).

O biohidrogênio é produzido a partir de matérias-primas biorenováveis por uma variedade de métodos, incluindo métodos químicos, termoquímicos, biológicos, bioquímicos e biofotolíticos. Existem três tipos de microorganismos que podem produzir o hidrogênio: as cianobactérias, as bactérias anaeróbias e as bactérias fermentativas. É uma alternativa ecológica de combustível automotivo que pode ser usado em motores de combustão interna (DEMIRBAS, 2009b).

As vantagens dos biocombustíveis são a disponibilidade imediata, menor teor de enxofre e aromáticos, biodegradabilidade, e sustentabilidade (DEMIRBAS, 2009a).

2.1.3 Combustíveis a Serem Tratados: Metano, Metanol e Etanol

O metano, o mais simples dos hidrocarbonetos e também o mais abundante, é um gás com ponto de fusão em 91 K e de ebulição em 112 K , com chama incolor, de pouca

solubilidade na água e que pode ser explosivo em um espaço fechado como em um tanque de combustível, embora seja menos inflamável que a gasolina e os resultados nos incêndios sejam menos graves (HORDESKI, 2008). Grandes quantidades de metano estão presentes em nossa atmosfera, no solo, nos oceanos e até em outros planetas (CAREY, 2004). Suas principais fontes são a emissão através de vulcões de lama e falhas geológicas, decomposição de resíduos orgânicos, fontes naturais como pântanos, extração de combustíveis minerais (principalmente o petróleo), processo de digestão de animais herbívoros, metabolismo de certos tipos de bactérias e aquecimento ou combustão de biomassa.

O metano pode ser obtido por processos biológicos onde as bactérias têm acesso à matéria orgânica. Ele pode ser produzido ou consumido em baixa atmosfera em diferentes taxas, dependendo dos poluentes que estão presentes. Estes poluentes também podem afetar a química que controla a formação de ozônio (HORDESKI, 2008). O metano produzido em biorefinarias pode ser usado não apenas como combustível, mas também como matéria-prima para a produção de hidrogênio, além da produção de “gás de síntese”, que é um gás de alimentação para a produção de metanol (OLSSON, 2007) e outros produtos como diesel, dimetil éter, etc.

Os álcoois que têm sido utilizados como combustíveis de motores são o metanol (CH_3OH), o etanol (C_2H_5OH), o propanol (C_3H_7OH) e o butanol (C_4H_9OH). Entretanto, atualmente apenas o metanol e o etanol são tecnicamente e economicamente apropriados para motores de combustão interna. O etanol pode ser misturado com a gasolina criando combustíveis alternativos como o E85, e misturas com concentrações ainda maiores de etanol, como o E95 (PANDEY, 2009).

O metanol é um composto químico líquido com ponto de fusão em 176 K e de ebulição em $337,8\text{ K}$, inflamável, que queima com uma chama praticamente invisível e é quase inodoro. A intoxicação com metanol ocorre por inalação e através da pele e, portanto, é aconselhável trabalhar com o metanol em áreas bem ventiladas e ter muito cuidado com fontes de calor próximas ao metanol (STARBUCK; HARPER, 2009).

O metanol é produzido por uma variedade de processos, sendo o mais comum a destilação de produtos líquidos a partir de madeira e carvão, gás natural e gás de petróleo (DEMIRBAS, 2008). Nos últimos anos, tem havido muitos programas de pesqui-

sa em todo o mundo sobre a conversão direta de metano em metanol e/ou formaldeído (CH_2O), hidrocarbonetos C_2 , dentre outros.

O metanol e o formaldeído podem ser produzidos pela oxidação parcial de metano sob condições controladas em um processo de reação catalítico ou homogêneo. O metanol tem sido utilizado em uma variedade de aplicações, que podem ser divididas em três categorias: matéria-prima para outros produtos químicos, combustível e outros usos diretos como solvente, anticongelante, inibidor, ou substrato (CHENG; KUNG, 1994). Como matéria-prima, pode ser utilizado para a síntese de alquenos, compostos aromáticos, ácido acético, formaldeído e etanol (DEMIRBAS, 2009a).

A produção de metanol é um processo químico de alto custo. O metanol é principalmente fabricado a partir do gás natural. Ele pode ser produzido a partir de misturas de óxidos de hidrogênio/carbono por meio de reações catalíticas de monóxido de carbono e de dióxido de carbono com o hidrogênio. O gás de biosíntese é um gás rico em CO e H_2 obtido pela gaseificação de biomassa. Fontes de biomassa são preferíveis para a produção de biometanol, do que para o bioetanol, pois o bioetanol é um produto de alto custo e baixo rendimento (PANDEY, 2009). Atualmente, resíduos de biomassa, como madeira velha, ou biológicos, são utilizados na produção de metanol (DEMIRBAS, 2008).

Aproximadamente 9% da produção de metanol mundial é baseada na gaseificação de carvão ou de resíduos pesados. O metanol é um importante subproduto e aproximadamente dois terços de sua produção vai para a fabricação de formaldeído e MTBE. Além disso, é um combustível ideal para diversos tipos de células de combustível, e existe uma discussão sobre o uso de metanol puro como um substituto da gasolina (SCHMIDT, 1998). Muitos testes automotivos têm mostrado que o metanol é realmente um combustível líquido adequado (MÜLLER; PETERS, 1993). A demanda por metanol tem variado substancialmente de ano para ano, criando uma dramática oscilação de preços. O metanol é uma opção atrativa pois pode ser obtido por uma conversão de quase 100% do gás de síntese em um reator de uma única fase e tem menor calor de reação e, portanto, alta eficiência de conversão (HIGMAN; BURGT, 2003).

O metanol foi utilizado no início do século XX como combustível de automóveis antes da introdução da gasolina a baixo custo. Mais tarde, o metanol produzido sin-

teticamente foi amplamente utilizado como um combustível de motores na Alemanha durante a Segunda Guerra Mundial. Durante a crise do petróleo de 1970, misturas de metanol com a gasolina receberam atenção devido a sua disponibilidade e baixo custo (DEMIRBAS, 2009a). Muitos testes têm mostrado resultados promissores com 85% a 100% por volume de metanol como combustível para automóveis, caminhões e ônibus (PANDEY, 2009).

Nos últimos anos, um crescente interesse tem sido observado na aplicação do metanol como um combustível líquido alternativo que pode ser usado diretamente para alimentar os motores *Otto* (motores de combustão interna de ignição por centelha) ou células de combustível (basicamente uma bateria onde um combustível é consumido) (DEMIRBAS, 2008). Seu potencial como combustível alternativo deve-se a suas propriedades de combustão favoráveis que incluem a baixa emissão de partículas e óxidos de nitrogênio (LINDSTEDT; MEYER, 2002). Hoje em dia, o metanol é comumente utilizado na produção de biodiesel pela sua reatividade com óleos vegetais, e também por ser o álcool menos caro em determinados países, embora o etanol e o propanol também possam ser usados (KNOTHE, 2005).

A produção de metanol a partir de biomassa ou carvão custa aproximadamente duas vezes o preço de sua produção a partir de gás natural. Isto acaba incentivando o uso de fontes petroquímicas não-renováveis, ao invés da biomassa ou do carvão. Considerando o ciclo completo de produção, o metanol a partir da biomassa emite menos dióxido de carbono do que o etanol de biomassa. Isso ocorre porque a silvicultura (cultura de árvores florestais) de rotação curta, a matéria-prima do metanol, requer o uso de menos fertilizantes do que as culturas agrícolas de amido e açúcar, que são a matéria-prima do etanol. Porém, o etanol é solúvel em água, biodegradável, evapora facilmente e seu uso é mais seguro.

Excedentes agrícolas são usados para a produção de etanol nos Estados Unidos e oferecem benefícios econômicos aos agricultores e à economia agrícola. Em 1990, quase 360 milhões de alqueires de grãos excedentes estavam sendo usados para produzir etanol. Estima-se que, em 2008, devido à produção de etanol, o rendimento agrícola aumentou em cerca de \$750 milhões e as importações de petróleo bruto caíram em mais de 40 milhões de barris. Uma das principais desvantagens do etanol em com-

paração com o metanol é o seu preço. O etanol pode custar quase o dobro do metanol dependendo da região (HORDESKI, 2008). Atualmente, o etanol é responsável por quase 3/4 da produção mundial de biocombustíveis e é dominante na América (BP Statistical Review, 2011).

O etanol é um dos principais álcoois que existem, sendo incolor, inflamável, de odor característico e com ponto de fusão em 159 K e de ebulição em 352 K. É menos inflamável e menos tóxico do que a gasolina e o diesel. Também conhecido como álcool etílico, ou popularmente álcool, é uma substância orgânica obtida da fermentação de açúcares e amidos, da bioconversão de biomassa de celulose, da hidratação de alcanos, da síntese a partir do petróleo, da síntese a partir do carvão e da conversão enzimática de gases sintéticos (DEMIRBAS, 2008).

Em algumas regiões, principalmente no Brasil, as matérias-primas e as tecnologias disponíveis permitem a produção economicamente viável de etanol por fermentação, resultando em um produto que é mais barato do que o metanol (HAAS; FOGLIA, 2005). O Brasil tem sido um dos maiores produtores mundiais de etanol, com menor custo (PANDEY, 2009). No Brasil, ele é produzido em grande escala utilizando a cana-de-açúcar como matéria-prima. Há também a produção em outros países, como os Estados Unidos que utilizam o milho, e a França que utiliza a beterraba. Entretanto, o processo brasileiro é o mais avançado.

O balanço energético do etanol brasileiro, ou a proporção entre a energia fóssil utilizada para produzi-lo e a energia contida no combustível produzido, é altamente positivo. São nove unidades de energia renovável para cada unidade de energia fóssil utilizada na produção. Segundo o *World Watch Institute*, esse índice é cerca de quatro vezes superior ao do etanol produzido no continente europeu, e quase cinco vezes maior que o do etanol produzido a partir do milho. Segundo o Departamento de Energia dos EUA, a produção de gasolina e de diesel, além de não produzir energia renovável, para cada unidade de energia fóssil consumida no ciclo de produção gera-se em torno de 0,8 unidades de energia fóssil (UNICA, 2011). Estudos têm sido realizados para o aprimoramento genético da cana-de-açúcar, combate a pragas, técnicas agrícolas e de colheita, impactos da cultura no meio ambiente e tecnologias de fabricação do etanol, incluindo a hidrólise e a fermentação.

Em resposta à primeira crise do petróleo nos anos 70, o Brasil investiu pesadamente na produção de etanol. Em 1975, um programa de diversificação para a indústria do açúcar chamado PROÁLCOOL foi criado com grandes investimentos públicos e privados apoiados pelo *The World Bank*, permitindo a expansão da área de plantação de cana e construção de destilarias de álcool. A presença de um combustível renovável e de fortes subsídios para a produção do E100, combinado com a segunda crise do petróleo da década de 1980, resultou na bem sucedida adaptação de motores para o uso deste combustível. Em 1984, os veículos utilizando o combustível E100 representavam 94,4% da produção de fabricantes de automóveis nacionais, e em 1988 a participação no programa E100 atingiu 63% do uso total de veículos no país. A tendência ascendente terminou quando a alta dos preços do açúcar levou a uma queda na disponibilidade do etanol. Desde 1999, a produção total de bioetanol no Brasil vem aumentando. Esta tendência tem sido impulsionada pela expansão dos mercados de exportação para o bioetanol, pelo aumento dos preços mundiais do petróleo, e por um aumento da oferta de petróleo nacional (OLSSON, 2007). Em 2004/2005, o Brasil foi o maior produtor mundial de etanol, com 37% do total, ou seja, 4,5 bilhões de galões. O Brasil exportou 15% da sua produção total de etanol em 2005 (MOUSDALE, 2008).

Atualmente, os Estados Unidos e o Brasil são os maiores produtores de etanol. Ambos apresentaram um crescimento acelerado em 2010; os Estados Unidos com 21% e o Brasil com 8%, depois de uma queda de 4% em 2009 (BP Statistical Review, 2011). A indústria brasileira segue hoje um modelo de biorefinaria simples, onde a produção de uma combinação de produtos, incluindo o açúcar refinado, bioetanol e energia a partir da combustão de resíduos de cana-de-açúcar melhora o desempenho econômico e ambiental. Em 2007 o Brasil foi responsável por mais de 75% do mercado mundial de exportação, com exportações para os Estados Unidos, Europa, Coreia e Japão (OLSSON, 2007). O etanol utilizado no Brasil é uma mistura de 95% de etanol e 5% de água. Uma pequena quantidade (até 3%) da gasolina também é usada. No Brasil, quase 90% dos carros novos funcionam com esta mistura, enquanto o resto opera com uma mistura de 20% de etanol e 80% de gasolina (HORDESKI, 2008). Toda a gasolina brasileira tem um requisito legal de conter entre 20% e 25% de álcool. A maioria dos veículos está sendo produzida para operar com o E20 ou o E22, mas as vendas de veículos *flex*, capazes de operar com o E85 são grandes (OLSSON, 2007).

O Brasil produz o etanol em cerca de 1% de suas terras cultiváveis. Isso ocorre porque a cana pode ser cultivada em quase todo o ano no Brasil (HORDESKI, 2008). Devido ao seu clima ideal, duas estações de crescimento da cana podem ser alcançadas, acrescentando muito para o potencial de produção de açúcar e produtos de bioetanol. O mercado interno do Brasil ainda utiliza a maior parte da capacidade de bioetanol no próprio país (OLSSON, 2007).

Estima-se que a demanda de bioetanol vai crescer muito rápido até 2015, devido à proibição do MTBE na gasolina, novas leis favorecendo os biocombustíveis e a evolução dos veículos *flex* no Brasil e em outras partes do mundo (PANDEY, 2009). Em Janeiro de 2010 foi inaugurada em Juiz de Fora (Minas Gerais) uma usina movida a etanol capaz de gerar eletricidade em escala comercial. Esta usina conta com uma turbina de bicombustível, movida por gás natural ou etanol, desenvolvida pela multinacional americana GE (*General Electric*) e pela Petrobras (Agência EFE S. A., 2010).

Em comparação com a gasolina, o bioetanol tem maior número de octanos, amplo limite de flamabilidade, maiores velocidades de chama, e maior calor de vaporização. Estas propriedades permitem uma maior taxa de compressão, menor tempo de queima, e um motor de tamanho reduzido. As desvantagens do bioetanol incluem a sua corrosividade, baixa luminosidade de chama, menor pressão de vapor e miscibilidade com água (DEMIRBAS, 2009a).

2.2 Abordagens Analítica e Numérica para Processos de Combustão

A teoria da combustão turbulenta tem sido desenvolvida nos trabalhos de Williams (1985), Liñán (1991), Poinot e Veynante (2001), Veynante e Vervisch (2002), Dimotakis (2005), Kuo (2005), Westbrook et al. (2005), Peters (2006), Warnatz et al. (2006), Aldredge (2009), Peters (2009), entre outros.

Em 1954 foi fundado o *Combustion Institute* (Pitsburg, Pensilvânia, Estados Unidos), com o propósito de promover a pesquisa no campo da ciência da combustão. Nas décadas de 1950 e 1960 os interesses em aeropropulsão e propulsão de foguetes emer-

giram juntamente com os motores de combustão interna. Nos anos 60 as preocupações voltaram-se aos poluentes gerados nos processos de combustão, como a formação de óxidos de nitrogênio e fuligem. A preocupação com a conservação de energia e com a eficiência da combustão emergiu na década de 1970. Nas décadas de 1980 e de 1990 o papel da combustão nas mudanças climáticas foi reconhecido, e o potencial de sintetizar materiais por combustão gerou muito interesse (SEERY; LAW, 2004). Todos estes estudos perduram até hoje.

Buckmaster et al. (2005) revisaram o que foi produzido nos últimos anos na teoria da combustão, discutindo modelos e teorias para deflagrações, detonações, chamas difusivas, ignição, combustão de propulsor e combustão turbulenta. Em muitas destas áreas, o desenvolvimento de teorias matemáticas ocorreu principalmente durante os últimos trinta anos, sendo estas teorias importantes para o futuro. Alguns exemplos de teorias importantes para a combustão nos últimos anos incluem a teoria de *Chapman-Jouguet* (CLAVIN; WILLIAMS, 2002), a aproximação de química rápida para chamas difusivas de *Burke-Schumann* (PETERS, 2006), a teoria da combustão espontânea em regime permanente de *Frank-Kamenetskii* (FRANK-KAMENETSKII, 1947), as contribuições de *Zel'dovich* (KUO, 2005) para a teoria da deflagração e o limite hidrodinâmico para deflagrações de *Darrieus-Landau* (HE, 2000).

O desenvolvimento de soluções assintóticas ocorreu mais lentamente, e por muitos anos ficou restrito à grande escola russa associada a nomes como de *Zel'dovich*, *Semenov* e *Frank-Kamenetskii* que contribuíram com uma rica discussão física, relacionando a compreensão e intuição física com as estratégias matemáticas formais no campo da combustão. Os trabalhos desta escola estão sumarizados no livro *The Mathematical Theory of Combustion and Explosion* (ZEL'DOVICH et al., 1985).

Atualmente, tem sido muito mais propenso o uso de estratégias computacionais do que assintóticas. Na combustão, a maioria dos tratamentos assintóticos são unidimensionais ou pequenas perturbações destes. Exceções incluem descrições da dinâmica de frentes de combustão para chamas, como a equação de *Michelson-Sivashinsky* ou a equação de *Kuramoto-Sivashinsky*, ou mais recentemente as descrições para detonações nas quais problemas em combustão multidimensional são reduzidos a uma equação diferencial parcial ou a uma equação integral (BUCKMASTER et al., 2005). Estas equações

devem ser resolvidas numericamente, sendo uma tarefa numérica muito mais simples do que o problema não reduzido.

Segundo Buckmaster et al. (2005), a teoria da combustão é uma das áreas mais elegantes da fenomenologia clássica, apresentando uma gama de fenômenos naturais que podem ser deduzidos a partir de alguns princípios fundamentais. A modelagem computacional é uma parte essencial nas pesquisas em combustão.

Westbrook et al. (2005) apresentaram o que foi desenvolvido nos últimos anos em relação à análise da combustão via solução computacional, incluindo temas como a *Lei de Moore*, modelagem química da combustão, mecânica dos fluidos, transporte por radiação, mecanismos cinéticos, ramificações de cadeias, análise sensitiva, modelagem de chamas laminares, detonações, modelagem de motores a diesel, chamas turbulentas não pré-misturadas de hidrogênio, técnicas DNS (*Direct Numerical Simulation*) e LES (*Large-Eddy Simulation*), entre outras.

A combustão envolve múltiplas espécies reagindo em múltiplas reações químicas. As equações de *Navier-Stokes* são geralmente aplicadas para gases com múltiplas reações e espécies, mas requerem alguns termos adicionais. As espécies são caracterizadas pelas suas frações mássicas $Y_i = (W_i n_i) / (W \sum_{i=1}^n n_i)$ para $i = 1, 2, \dots, n$, onde W é a massa molar, n_i o número de moles da espécie i e n o número de espécies reagindo na mistura. A combustão requer a resolução de $n + 5$ variáveis para cada ponto do espaço, sendo uma variável para a massa específica, três para a velocidade, uma para a energia (pressão, entalpia ou temperatura) e n para as frações mássicas das espécies. Sabe-se que a maioria dos esquemas químicos envolve um grande número de espécies, sendo n maior que 50 para muitos combustíveis de hidrocarbonetos simples. A forma completa da equação da energia não é sempre necessária, e formas simplificadas são frequentemente utilizadas em códigos computacionais de combustão (POINSOT; VEYNANTE, 2001).

A propagação de uma chama laminar unidimensional em gases pré-misturados é um problema clássico na teoria da combustão e nas técnicas numéricas (POINSOT; VEYNANTE, 2001). Do ponto de vista das técnicas numéricas, o cálculo de chamas pré-misturadas laminares é o primeiro passo para configurações mais complexas. Entretanto, este passo não é necessário para computar chamas turbulentas, pois os modelos

de combustão turbulenta usam aproximações diferentes e, portanto, os códigos desenvolvidos para a combustão turbulenta não podem ser usados para chamas laminares. A estrutura de uma chama difusiva depende da temperatura T e da fração de mistura $Z = \dot{m}_1/(\dot{m}_1 + \dot{m}_2)$, onde \dot{m}_1 é o fluxo de massa do jato de combustível e \dot{m}_2 é o fluxo de massa do jato de oxidante. Cada elemento da frente da chama pode ser visto como uma pequena chama laminar, cujo conjunto chamamos de *flamelet*, que é a base de muitos modelos para a combustão turbulenta (PETERS, 2006). A técnica *flamelet* tem sido tratada nos trabalhos de Benim e Syed (1998), Pitsch e Peters (1998), Williams (2000), entre outros.

A mistura pode ser intensificada pela interação entre chama e vórtices (RENARD et al., 2000), e a geração de calor exerce uma influência significativa na evolução da chama e na turbulência. Em regiões de níveis de queima elevados a escala de tempo dos vórtices é pequena (BAURLE, 2004; PETERS, 2006; WARNATZ et al., 2006). A mistura turbulenta tem um papel importante na combustão quando os reagentes são injetados separadamente. Neste caso, a massa específica, a temperatura, a massa molar e as propriedades de transporte da mistura variam (DIMOTAKIS, 2005; KEMPF et al., 2006). Para melhor entender um escoamento turbulento faz-se necessária a determinação precisa da velocidade turbulenta.

Em muitas chamas de hidrocarboneto/ar as propriedades do nitrogênio são dominantes e o calor específico da mistura a pressão constante, c_p , é muito mais próximo ao do nitrogênio (POINSOT; VEYNANTE, 2001). Este valor varia entre 1000 e 1300 J/(kg K) para temperatura variando entre 300 K e 3000 K, de forma que c_p é frequentemente assumido constante em muitas aproximações teóricas e alguns códigos de combustão. A difusividade mássica da espécie i , D_i , é frequentemente caracterizada em termos do número de Lewis escrito como $L_{ei} = \kappa/(\rho c_p D_i)$, onde κ é a condutividade térmica e ρ é a massa específica. O número de Lewis é portanto definido como a razão entre as difusividades térmica e mássica. Da teoria cinética dos gases, $\kappa \sim T^{0,7}$, $\rho \sim 1/T$ e $D_i \sim T^{1,7}$, de forma que L_{ei} varia pouco na chama (HIRSCHFELDER et al., 1969). Dessa forma, para chamas de hidrocarbonetos assume-se geralmente L_{ei} constante (PETERS, 1992). A viscosidade dinâmica μ varia fortemente, pois a temperatura varia na razão de um para aproximadamente oito.

Em deflagrações (WILLIAMS, 1985), as velocidades de queima laminar s_L são pequenas se comparadas à velocidade do som c_0 (valores típicos variam de 0,1 a 0,5 m/s enquanto a velocidade do som em gases frios varia entre 300 e 600 m/s em muitas câmaras de combustão), permitindo simplificações interessantes. Como o número de *Mach* (M_a) no fluxo é definido como s_L/c_0 , e esta razão é pequena, a pressão na equação de estado pode ser assumida constante. Para altos números de *Reynolds* em fluxos de regime permanente, as variações na pressão média são da ordem de M_a^2 , e da ordem de M_a em fluxos de regime transiente. Para combustão subsônica, com baixos números de *Mach*, estas variações são negligenciáveis e a pressão pode ser assumida constante na equação de estado de gases ideais $p = \rho R/(WT)$, onde R é a constante dos gases ideais e W a massa molar. Assim, as variações na massa específica devido à frente de chama estão diretamente relacionadas com a variação na temperatura devido à frente de chama, ou seja, $\rho_2/\rho_1 = T_1/T_2$. Além disso, o termo de dissipação viscosa na equação da temperatura é de ordem maior que a ordem do número de M_a e, portanto, pode ser negligenciado (POINSOT; VEYNANTE, 2001).

Simulações computacionais são necessárias para otimizar motores de combustão interna, foguetes, combustores de turbinas a gás, fornos e queimadores industriais, utilizando para isto supercomputadores em paralelo. Além disso, as simulações computacionais estão presentes em todos os processos de combustão como, por exemplo, no controle de operações de experimentos em laboratórios e na base dos estudos científicos (WESTBROOK et al., 2005).

A descrição dos processos de combustão turbulenta usando a Dinâmica dos Fluidos Computacional pode ser obtida através de uma variedade de técnicas numéricas. Dentre estas simulações destacam-se DNS (*Direct Numerical Simulation*), RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*) e LES (*Large-Eddy Simulation*). Na Figura 2.2 encontra-se o comportamento da temperatura ao longo do tempo obtida com as técnicas DNS, RANS e LES. Em DNS, que é a simulação numérica direta das equações, não existe modelo para a turbulência e tem-se a captação do que ocorre na chama, porém exige um alto custo computacional. RANS e LES são médias que utilizam modelos de turbulência. Dentre as duas, LES fornece uma melhor predição com um custo computacional razoável.

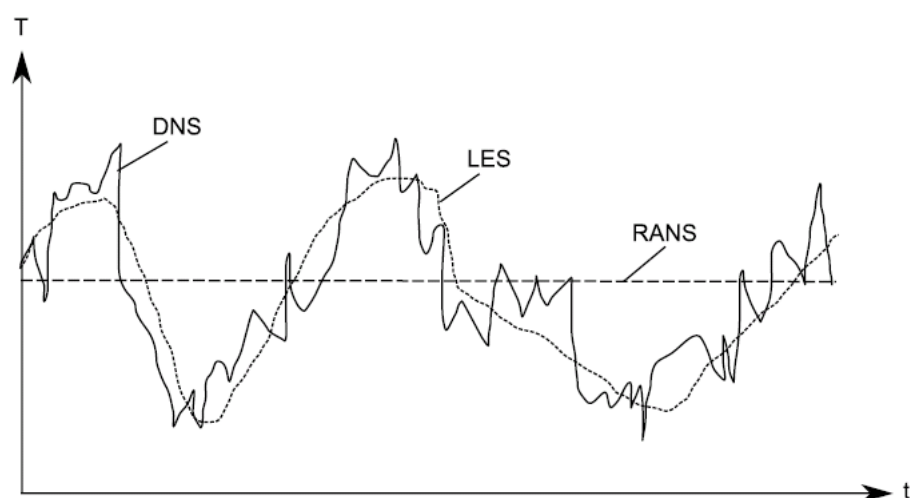


Figura 2.2: Evolução no tempo da temperatura local computada com DNS, RANS e LES em uma chama turbulenta.

Os escoamentos turbulentos a alto número de *Reynolds* abrangem uma ampla faixa de escalas de tempo e de comprimento. A simulação numérica direta das equações de *Navier* exige uma grande capacidade computacional, de muitas ordens de grandeza, maior que as disponíveis para números de *Reynolds* elevados. Na simulação DNS, a malha deve ser fina o suficiente para resolver as pequenas escalas de comprimento, usualmente as escalas de *Kolmogorov* (da ordem de 1 mm), e também para resolver a estrutura interna da chama (POINSOT; VEYNANTE, 2001). Para as estimativas de *Kolmogorov*, o número total de graus de liberdade requerido para uma simulação de fluxos a um determinado valor de *Reynolds*, é geralmente da ordem de $Re^{11/4}$ ($Re^{9/4}$ no espaço e $Re^{1/2}$ no tempo) (GARNIER et al., 2009), onde Re é o número de *Reynolds*. Para que os efeitos de turbulência sejam preditos sem a utilização de uma malha proibitivamente fina, modelos de turbulência vêm sendo estudados. Além da simulação numérica direta, pode-se empregar as técnicas RANS e LES, que envolvem modelos de turbulência.

A técnica RANS foi desenvolvida para encontrar valores médios das variáveis. As equações do balanço para as quantidades médias de *Reynolds* ou *Favre* são obtidas pela média das equações do balanço instantâneas. As equações mediadas requerem regras de fechamento, ou seja, modelos de turbulência de acordo com a dinâmica do fluxo, em combinação com um modelo de combustão turbulento que descreva a conversão de espécies químicas e a liberação de calor. Os modelos frequentemente usados

para a viscosidade turbulenta são o do comprimento de mistura de *Prandtl* e o modelo $\kappa - \varepsilon$, onde as tensões de *Reynolds* são determinadas usando a expressão de *Boussinesq* (BOERSMA; LELE, 1999).

No modelo do comprimento de mistura de *Prandtl* a viscosidade turbulenta é expressa em termos da energia cinética turbulenta e de um parâmetro empírico. As duas principais limitações desse modelo são o desaparecimento do transporte turbulento quando tem-se $\nabla \tilde{u} = 0$, e é inadequado para fluxos mais complexos, como é o caso de problemas onde há recirculação (“ \sim ” denota a média *Favre*) (LAW, 2006). O modelo $\kappa - \varepsilon$ assume que a turbulência é isotrópica, mas os fluxos práticos frequentemente exibem características não isotrópicas. As desvantagens deste modelo são que as equações do balanço para κ e ε podem ser obtidas, mas são difíceis de serem resolvidas sem fortes hipóteses simplificativas (FERZIGER; PERIĆ, 2002). Leis algébricas são geralmente requeridas para prever os campos de fluxos na vizinhança das paredes e subestimam-se as flutuações da velocidade devido à intermitência e agitação. Dessa forma, o modelo $\kappa - \varepsilon$ deve ser modificado para fluxos compressíveis e, para uma melhor descrição das variações de energia entre escalas turbulentas, modelos $\kappa - \varepsilon$ de multiescalas devem ser propostos.

LES é uma ferramenta muito atrativa para simulações numéricas de fluxos de fluidos. A ideia desta técnica é computar explicitamente as grandes estruturas do campo de fluxo, tipicamente as estruturas maiores que o tamanho da malha computacional, considerando que apenas os efeitos das pequenas escalas são modelados (VEYNANTE; VERVISCH, 2002). Esta abordagem é possível, pois assume-se que os vórtices menores têm o mesmo comportamento dos vórtices maiores, podendo-se modelar números de *Reynolds* mais realísticos. As equações do balanço para as simulações em grandes escalas são obtidas pela filtragem das equações do balanço instantâneas. A qualidade da computação e a precisão dos resultados estão diretamente relacionados a estes modelos físicos de submalhas (FERZIGER; PERIĆ, 2002). Nos últimos anos, progressos significativos no desenvolvimento de modelos turbulentos têm acontecido, baseados na observação de que a variação das escalas dos fluxos pode não ser importante em muitas aplicações da engenharia. Assim, a noção de que um comportamento global pode ser aproximado por um modelo de turbulência sem ter-se que aproximar as escalas menores exatamente é vista por muitos como uma possível inovação na mo-

delagem da turbulência (GUERMOND et al., 2004).

Em LES modificam-se as equações de *Navier-Stokes* para obter-se um sistema de equações fácil de ser aproximado, enquanto preservam-se todas as características do problema. A ideia clássica é usar um filtro que permita a separação de escalas de comprimento grandes e pequenas no campo do fluxo. Aplicando-se o operador filtro às equações de *Navier-Stokes*, obtém-se novas equações a grandes escalas, exceto por um termo estacionário dado em termos de pequenas escalas de velocidade. Modelando este termo de maneira apropriada, chega-se a um conjunto de equações em que apenas as grandes escalas de velocidade (e de pressão) são desconhecidas. Filtrar adequadamente é equivalente a uma regularização das equações de *Navier-Stokes*.

No conjunto de equações filtradas algumas quantidades devem ser modeladas, como as tensões de *Reynolds* não resolvidas, os fluxos de espécies e de entalpia não resolvidos, os fluxos difusivos laminares filtrados para espécies e entalpia, e a taxa de reação química filtrada. Para os fluxos não resolvidos são geralmente usados o modelo de *Smagorinsky* (SMAGORINSKY, 1963) e o modelo dinâmico de *Germano* (GERMANO, 1986a; GERMANO, 1986b; GERMANO et al., 1991).

O modelo de *Smagorinsky* é um dos mais antigos e utilizado pela sua fácil implementação. Este modelo consiste em adicionar a um tensor tensão um termo de viscosidade não-linear que depende de uma pequena escala de comprimento.

A filtragem, embora amplamente aceita como um modelo na literatura sobre LES, produz um paradoxo (contradição). Depois de um resultado de *Germano* (GERMANO, 1986a; GERMANO, 1986b), pode ser mostrado que existem filtros tais que o fechamento exato é possível, isto é, o tensor submalha que aparece nas equações de *Navier-Stokes* filtradas pode ser expresso exatamente em termos apenas da velocidade filtrada. Porém, o procedimento completo não produz ganhos já que os dois conjuntos de solução são isomórficos. Isto significa que o número de graus de liberdade para representar uma solução das equações de *Navier-Stokes* deveria ser idêntico ao necessário para representar uma solução das equações filtradas. Este resultado colocou em dúvida a filtragem das equações completas de *Navier-Stokes* como normalmente feito na literatura.

O emprego da técnica LES tem crescido como uma ferramenta no estudo da combustão em fase gasosa nos últimos anos (KAWAI; LELE, 2008; KEMPF, 2008; VICQUELIN et al., 2008), e é válido também para a simulação da combustão em um *spray* (WATANABE et al., 2007; LEDERLIN; PITSCH, 2008). Como a combustão em um *spray* é um fenômeno complexo onde ocorre a dispersão das gotículas de um combustível líquido, evaporação e reações químicas, os mecanismos que regem estes processos não são ainda completamente compreendidos.

Os trabalhos de Steiner e Bushe (1998), Boersma e Lele (1999), Klein (1999), Pitsch e Steiner (2000), Barlow e Frank (2003), Liu et al. (2003), Schneider et al. (2003), Kempf et al. (2005), Gokarn et al. (2006), Peters (2006), Warnatz et al. (2006), Saxena e Williams (2007), Seiser et al. (2007), Kawai e Lele (2008) e Vicquelin et al. (2008), ajudam a compreender as chamas difusivas e mostram alguns dados experimentais e numéricos, que podem ser usados para comparação de resultados.

No capítulo seguinte, apresenta-se a formulação do problema e os mecanismos reduzidos obtidos para chamas de metano, metanol e etanol.

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo, apresentam-se as equações para o escoamento a baixo número de *Mach* de chamas difusivas. A formulação é baseada na fração de mistura para o fluxo do fluido (BILGER, 1980), e no modelo *flamelet* para a parte química. Como os combustíveis em estudo envolvem a combustão em fase gasosa (metano) e a combustão com mudança de fase, de líquida para gasosa (metanol e etanol), apresenta-se também o modelo Euleriano/Lagrangeano para um *spray*.

As simulações computacionais com mecanismos cinéticos detalhados são complicadas pela existência de radicais altamente reativos que induz a uma rigidez significativa para o sistema de equações governantes, devido às diferenças nas escalas de tempo das conversões entre espécies. Consequentemente, existe a necessidade de desenvolver, a partir desses mecanismos detalhados, os correspondentes mecanismos reduzidos com menos variáveis e rigidez moderada, mantendo a precisão e a abrangência dos mecanismos cinéticos detalhados (LU; LAW, 2006). Portanto, neste capítulo apresenta-se também uma estratégia para a redução de mecanismos detalhados, e obtêm-se os mecanismos cinéticos reduzidos de 4 etapas para chamas de metano, e de 5 etapas para chamas de metanol e de etanol. Em seguida, trata-se do procedimento numérico de solução.

3.1 Obtenção das Equações Governantes

A combustão é a conversão da energia de ligação química em energia térmica através de reações químicas (PETERS, 2006). Formalmente, uma equação de reação pode ser escrita na forma

$$\sum_{i=1}^n \nu'_i \mathcal{M}_i = \sum_{i=1}^n \nu''_i \mathcal{M}_i, \quad (3.1)$$

onde n é o número de espécies químicas envolvidas no sistema, ν'_i representa o coeficiente estequiométrico do reagente i , ν''_i o coeficiente estequiométrico do produto i e \mathcal{M}_i o símbolo químico da espécie i . Além disso, o coeficiente estequiométrico líquido é escrito como

$$\nu_i = \nu''_i - \nu'_i. \quad (3.2)$$

Aplica-se a formulação a baixo número de *Mach*, pois dentro de um queimador o número de *Mach* é tipicamente baixo, a pressão permanece aproximadamente constante e as perdas de calor nas paredes são pequenas (POINSOT; VEYNANTE, 2001; PETERS, 2006). O conjunto das equações governantes (bidimensional e tridimensional, $i, j = 1, 2, 3$) é escrito como

- Quantidade de movimento

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \rho g_i \quad (3.3)$$

- Fração de mistura e sua variância

$$\frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Z)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_Z \frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial(\rho Z''^2)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Z''^2)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_Z \frac{\partial Z''^2}{\partial x_j} \right) + 2\rho D_t \left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right)^2 - \rho \chi \quad (3.5)$$

- Fração mássica das espécies

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Y_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right) \pm \dot{w}_i, \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.6)$$

- Energia

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j h)}{\partial x_j} = \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial(u_j p)}{\partial x_j} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_T \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) \\ - \sum_{i=1}^n h_i \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\rho D_T - \rho D_i) \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right] + q_R \end{aligned} \quad (3.7)$$

onde ρ é a massa específica, u_j o vetor velocidade, t o tempo, x_j a coordenada cartesiana espacial, p a pressão, τ_{ij} o tensor das tensões viscosas (*viscous stress tensor*), g_i a aceleração gravitacional, Z a fração de mistura, D_Z a difusividade molar (*molecular diffusion coefficient*) da fração de mistura, Z''^2 a variância da fração de mistura, D_t a difusividade turbulenta, χ a taxa de dissipação escalar, Y_i a fração mássica da espécie i , D_i a difusividade mássica da espécie i com respeito a uma espécie abundante, como por exemplo o nitrogênio, \dot{w}_i o termo fonte químico, que é a massa da espécie i produzida por unidade de volume e unidade de tempo, h a entalpia específica, D_T a difusividade térmica (*heat diffusivity*) e q_R a taxa volumétrica de transferência de calor devido à radiação.

O termo relativo à pressão na equação da energia pode ser negligenciado, pois para baixo número de *Mach* as variações espaciais da pressão podem ser desconsideradas (PETERS, 1992), e quando não existe variação forçada de volume, a derivada temporal da pressão também pode ser negligenciada. A pressão é determinada da equação de *Poisson*.

Alternativamente, a equação da energia pode ser escrita em termos da temperatura. Quando as dimensões do domínio são muito maiores que o diâmetro do jato de combustível, em uma chama difusiva na forma de jato, as perdas de calor pelas paredes são normalmente pequenas e a contribuição devido à radiação torna-se negligenciável; a radiação é mais importante em fornalhas, fogos em edifícios e queimada de florestas (LAW, 2006). Desprezando os efeitos da gravidade e da radiação, o conjunto de equações torna-se

- Quantidade de movimento

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \quad (3.8)$$

- Fração de mistura e sua variância

$$\frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Z)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_Z \frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial(\rho Z'^2)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Z'^2)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_Z \frac{\partial Z'^2}{\partial x_j} \right) + 2\rho D_t \left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right)^2 - \rho \chi \quad (3.10)$$

- Fração mássica das espécies

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Y_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_i \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right) \pm \dot{w}_i \quad (3.11)$$

- Energia

$$\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j T)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_T \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \dot{w}_T \quad (3.12)$$

onde T é a temperatura e \dot{w}_T a taxa de geração de calor devido às reações químicas.

O tensor das tensões viscosas é escrito como

$$\tau_{ij} = \rho \nu \left(2S_{ij} - \frac{2}{3} \delta_{ij} S_{kk} \right), \quad (3.13)$$

onde ν é a viscosidade cinemática, δ_{ij} a função delta de Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ para $i = j$ e $\delta_{ij} = 0$ para $i \neq j$), e o tensor deformação (*rate of strain tensor*) S_{ij} é dado pela expressão

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right). \quad (3.14)$$

O termo fonte químico e a taxa de geração de calor são dados (PETERS, 2006), respectivamente, por

$$\dot{w}_i = W_i \sum_{k=1}^r \nu_{ik} w_k, \quad (3.15)$$

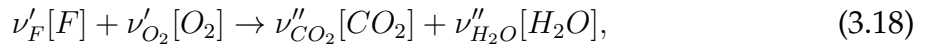
$$\dot{w}_T = \frac{1}{c_p} \sum_{k=1}^r Q_k w_k, \quad (3.16)$$

onde W_i é a massa molar da espécie i , r o número de reações químicas do mecanismo, ν_{ik} o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação k , c_p o calor específico a pressão constante e $Q_k = - \sum_{i=1}^n \nu_{ik} W_i h_i$ o calor de combustão da reação k . A taxa da reação k no mecanismo contendo r reações químicas é dada por (PETERS, 2006)

$$w_k = k_{fk} \prod_{j=1}^n \left(\frac{\rho Y_j}{W_j} \right)^{\nu'_{jk}} - k_{bk} \prod_{j=1}^n \left(\frac{\rho Y_j}{W_j} \right)^{\nu''_{jk}}, \quad (3.17)$$

onde k_{fk} e k_{bk} são as velocidades específicas da reação k das reações direta e inversa, respectivamente. Geralmente, estes coeficientes dependem da temperatura e podem também depender da pressão. Os expoentes ν'_{jk} e ν''_{jk} são os coeficientes estequiométricos da espécie j na reação k dos reagentes e produtos, respectivamente.

Para um mecanismo de uma etapa, uma reação irreversível envolvendo combustível F (hidrocarboneto) e oxidante O_2 assume a forma



e os termos fonte \dot{w}_i e \dot{w}_T tornam-se

$$\dot{w}_i = \nu_i W_i w, \quad (3.19)$$

$$\dot{w}_T = \frac{Q}{c_p} w, \quad (3.20)$$

onde a taxa de reação é aproximada como (PETERS, 2006)

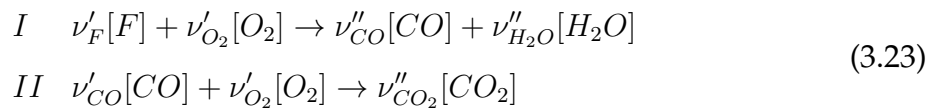
$$w = A \left(\frac{\rho Y_F}{W_F} \right)^{n_F} \left(\frac{\rho Y_{O_2}}{W_{O_2}} \right)^{n_{O_2}} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right), \quad (3.21)$$

com A sendo o fator de frequência, E a energia de ativação, R a constante dos gases ideais, e n_F e n_{O_2} as ordens de reação. Para uma reação de primeira ordem, $n_F = 1$ e $n_{O_2} = 1$.

No caso de mecanismos com mais de uma etapa, pode-se optar por decompor a fração de mistura em n componentes (FLOYD, 2008), de forma que

$$Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n = Z. \quad (3.22)$$

Como exemplo, para o mecanismo de duas etapas



as equações para as frações mássicas são escritas como

$$\frac{\partial(\rho Y_F)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Y_F)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_F \frac{\partial Y_F}{\partial x_j} \right) + \dot{w}_{F,I} \quad (3.24)$$

$$\frac{\partial(\rho Y_{CO})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Y_{CO})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_{CO} \frac{\partial Y_{CO}}{\partial x_j} \right) + \dot{w}_{CO,I} + \dot{w}_{CO,II} \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial(\rho Y_{CO_2})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Y_{CO_2})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_{CO_2} \frac{\partial Y_{CO_2}}{\partial x_j} \right) + \dot{w}_{CO_2,II} \quad (3.26)$$

As taxas de produção e consumo das espécies das etapas *I* e *II* estão relacionadas como

$$\frac{\dot{w}_{F,I}}{W_F} = -\frac{\dot{w}_{CO,I}}{xW_{CO}}, \quad \frac{\dot{w}_{CO,II}}{W_{CO}} = -\frac{\dot{w}_{CO_2,II}}{W_{CO_2}}, \quad (3.27)$$

onde x são os moles de CO formados por mole de combustível queimado. Define-se Z_1 , Z_2 e Z_3 como

$$Z_1 = Y_F, \quad Z_2 = \frac{W_F}{xW_{CO}} Y_{CO}, \quad Z_3 = \frac{W_F}{xW_{CO_2}} Y_{CO_2}. \quad (3.28)$$

Substituindo as equações (3.27) e (3.28) nas equações (3.24)-(3.26), chega-se em

$$\frac{\partial(\rho Z_1)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Z_1)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_F \frac{\partial Z_1}{\partial x_j} \right) - \frac{W_F}{xW_{CO}} \dot{w}_{CO,I} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial(\rho Z_2)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Z_2)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_{CO} \frac{\partial Z_2}{\partial x_j} \right) + \frac{W_F}{xW_{CO}} \dot{w}_{CO,I} + \frac{W_F}{xW_{CO}} \dot{w}_{CO,II} \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial(\rho Z_3)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Z_3)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D_{CO_2} \frac{\partial Z_3}{\partial x_j} \right) - \frac{W_F}{xW_{CO}} \dot{w}_{CO_2,II} \quad (3.31)$$

Somando as equações (3.29)-(3.31), obtém-se a equação da fração de mistura (3.9).

Para o caso de uma etapa, a fração de mistura é dada por (PETERS, 1992)

$$Z = \frac{\nu Y_F - Y_{O_2} + Y_{O_2,2}}{\nu Y_{F,1} + Y_{O_2,2}}, \quad (3.32)$$

onde $\nu = (\nu'_{O_2} W_{O_2}) / (\nu'_F W_F)$, $Y_{F,1}$ é a fração mássica de combustível no jato de combustível e $Y_{O_2,2}$ a fração mássica de oxigênio no jato de oxidante.

3.1.1 Modelo *Flamelet*

O conceito *flamelet* para a combustão turbulenta aplica-se quando a reação é rápida se comparada com a mistura a nível molecular. Neste regime, a parte química de uma chama e a turbulência podem ser tratadas separadamente. O conceito *flamelet* aproxima-se da solução de *Burke-Schumann* para número de *Damköhler* elevado e mecanismo de uma etapa. A taxa de dissipação escalar que aparece nas equações na forma *flamelet* relaciona os efeitos causados pela difusão e pela convecção. Esta taxa é grande nas escalas menores, mas suas flutuações são principalmente governadas pelas grandes escalas, as quais são resolvidas usando LES. O modelo *flamelet* é abordado nos trabalhos de Peters (1984), Williams (1985), Peters (1997), Pitsch e Peters (1998) e Peters (2006).

Além do modelo *flamelet*, existem outros modelos como o ILDM (*Intrinsic Low-Dimensional Manifold*) (MAAS, 1998; KÖNIG; MAAS, 2005; KÖNIG; MAAS, 2009) e o REDIM (*Reaction Diffusion Manifold*) (BYKOV; MAAS, 2009), que exploram a natureza multiescalar de escoamentos reativos visando reduzir a dimensão/ordem de processos termoquímicos. Na técnica ILDM procura-se identificar aqueles processos que possuem escalas de tempo pequenas, podendo estas serem desacopladas dos outros processos. Esta técnica possui algumas desvantagens, pois é mais complexa em regiões de baixa temperatura e o transporte (convecção, difusão, etc.) não é considerado. Recentemente, surgiu a técnica REDIM, que conjuga as vantagens das técnicas *flamelet* e ILDM. A técnica baseia-se na existência da decomposição de um sistema dinâmico em modos (autovalores) de baixa e alta ordem. Como os modos de alta ordem são rapidamente amortecidos, os processos são governados pelos modos de baixa ordem. Assim, um baixo número de modos é necessário para descrever a dinâmica do sistema, reduzindo a rigidez do sistema de equações reativas resultante. A técnica REDIM trata diretamente o acoplamento da parte química e o transporte molecular, podendo ser vista como uma extensão da técnica *flamelet* para ordens elevadas no tratamento da parte química de uma chama.

Quando o modelo *flamelet* é aplicado a uma chama difusiva, assume-se geralmente que as difusividades molar, mássica e térmica são todas iguais ($D_Z = D_i = D_T$) e que os números de *Lewis* são iguais a unidade ($Le_i = D_T/D_i = \kappa/(\rho c_p D_i) = 1$),

introduzindo, portanto, uma difusividade comum definida como

$$D = \frac{\kappa}{\rho c_p}, \quad (3.33)$$

onde κ é a condutividade térmica. Estas hipóteses produzem melhores resultados em chamas de hidrocarbonetos do que em chamas de hidrogênio (PETERS, 1992), já que em chamas de hidrogênio o número de *Lewis* é baixo.

Com estas considerações, as equações para a fração de mistura (3.9), fração mássica das espécies (3.11), e temperatura (3.12) tornam-se

$$\frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Z)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D \frac{\partial Z}{\partial x_j} \right) \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j Y_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D \frac{\partial Y_i}{\partial x_j} \right) \pm \dot{w}_i \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_j T)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\rho D \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \dot{w}_T \quad (3.36)$$

As equações *flamelet* descrevem a estrutura reativa-difusiva na vizinhança da superfície da chama como uma função da fração de mistura, ao invés do espaço (PETERS, 2006). Inicialmente, faz-se uma transformação de coordenadas, aplicada à superfície da chama, e em seguida uma análise da ordem de magnitude dos termos é usada para mostrar que as derivadas dos escalares reativos nas direções tangenciais podem ser negligenciados quando comparados com as derivadas na direção normal.

Para a transformação de coordenadas, assume-se que a camada de consumo de combustível está localizada em condições estequiométricas, tal que a superfície da chama é definida como a superfície de mistura estequiométrica $Z(x_j, t) = Z_{st}$. Se o gradiente da fração de mistura local é suficientemente alto, a combustão ocorre em uma fina camada na vizinhança da superfície estequiométrica. Na Figura 3.1, a coordenada x_1 definida como sendo localmente normal à superfície da chama é substituída por Z , enquanto que as coordenadas tangenciais x_2 e x_3 são iguais às novas coordenadas Z_2 e Z_3 , respectivamente, e t é substituído por τ . Assim, Z é localmente normal à superfície de mistura estequiométrica (PETERS, 1992).

Aplicam-se, então, as transformações

$$\frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \tau} + \frac{\partial Z}{\partial t} \frac{\partial}{\partial Z} \quad (3.37)$$

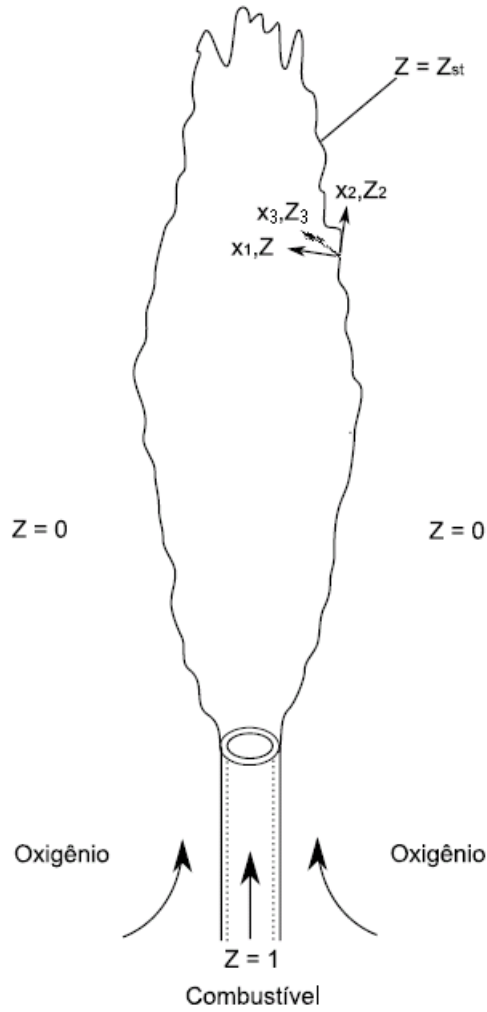


Figura 3.1: Superfície de mistura estequiométrica em uma chama difusiva.

$$\frac{\partial}{\partial x_k} = \frac{\partial}{\partial Z_k} + \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Z}, \quad k = 2, 3 \quad (3.38)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial Z} \quad (3.39)$$

às equações (3.35) e (3.36), resultando em

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial \tau} + \frac{\partial Z}{\partial t} \frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial Z} + \frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{\partial(\rho u_1 Y_i)}{\partial Z} + \frac{\partial(\rho u_k Y_i)}{\partial Z_k} + \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial(\rho u_k Y_i)}{\partial Z} = \\ & \frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\rho D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial Z_k} \left(\rho D \left(\frac{\partial Y_i}{\partial Z_k} + \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right) \right) + \\ & \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\rho D \left(\frac{\partial Y_i}{\partial Z_k} + \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right) \right) \pm \dot{w}_i, \end{aligned} \quad (3.40)$$

e

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial(\rho T)}{\partial \tau} + \frac{\partial Z}{\partial t} \frac{\partial(\rho T)}{\partial Z} + \frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{\partial(\rho u_1 T)}{\partial Z} + \frac{\partial(\rho u_k T)}{\partial Z_k} + \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial(\rho u_k T)}{\partial Z} = \\
& \frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\rho D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{\partial T}{\partial Z} \right) \right) + \frac{\partial}{\partial Z_k} \left(\rho D \left(\frac{\partial T}{\partial Z_k} + \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial T}{\partial Z} \right) \right) + \\
& \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial}{\partial Z} \left(\rho D \left(\frac{\partial T}{\partial Z_k} + \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial T}{\partial Z} \right) \right) + \dot{w}_T.
\end{aligned} \tag{3.41}$$

Como a variação da massa específica é mais importante no escoamento do que na parte química, pode-se considerar ρ constante nestas equações. Para D constante, e utilizando a equação da fração de mistura (3.34), chega-se em

$$\rho \left(\frac{\partial Y_i}{\partial \tau} + u_k \frac{\partial Y_i}{\partial Z_k} \right) = \frac{\partial}{\partial Z_k} \left(\rho D \frac{\partial Y_i}{\partial x_k} \right) + \rho D \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right)^2 \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} + 2 \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z \partial Z_k} + \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z_k^2} \right] \pm \dot{w}_i, \tag{3.42}$$

e

$$\rho \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} + u_k \frac{\partial T}{\partial Z_k} \right) = \frac{\partial}{\partial Z_k} \left(\rho D \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \rho D \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right)^2 \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + 2 \frac{\partial Z}{\partial x_k} \frac{\partial^2 T}{\partial Z \partial Z_k} + \frac{\partial^2 T}{\partial Z_k^2} \right] + \dot{w}_T. \tag{3.43}$$

A hipótese de camada limite é utilizada na análise da ordem de magnitude dos termos destas equações. Como as frações mássicas das espécies e a temperatura são praticamente constantes ao longo da superfície estequiométrica, os gradientes ao longo da superfície devem ser pequenos, se comparados com os gradientes normais à superfície estequiométrica. Dessa forma, negligenciam-se as derivadas em x_k e Z_k , obtendo

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} = \rho D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right)^2 \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} \pm \dot{w}_i \tag{3.44}$$

$$\rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \rho D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right)^2 \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + \dot{w}_T \tag{3.45}$$

Definindo a taxa de dissipação escalar como

$$\chi = 2D \left(\frac{\partial Z}{\partial x_j} \right)^2, \tag{3.46}$$

chega-se às equações *flamelet* para a fração mássica das espécies e para a temperatura

$$\rho \frac{\partial Y_i}{\partial \tau} = \rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial Z^2} \pm \dot{w}_i \tag{3.47}$$

$$\rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \rho \frac{\chi}{2} \frac{\partial^2 T}{\partial Z^2} + \dot{w}_T \quad (3.48)$$

com \dot{w}_i e \dot{w}_T definidos em (3.19)-(3.21).

Estas equações compõem o modelo *flamelet* Lagrangeano. Com uma transformação de coordenadas diferente da apresentada nas equações (3.37)-(3.39), chega-se ao modelo *flamelet* Euleriano proposto por Pitsch (2002). A prova da existência de soluções para o modelo *flamelet* Euleriano pode ser encontrada em (LORENZZETTI et al., 2011a). No sistema Euleriano ambos, vetor velocidade e taxa de dissipação escalar, são funções do tempo, espaço e fração de mistura. A diferença entre estes modelos aparece na forma com que as flutuações são levadas em consideração. Como as diferenças são pequenas, utiliza-se neste trabalho o modelo *flamelet* Lagrangeano, que é de mais fácil implementação e representa bem o problema físico. Neste trabalho, resolvem-se as equações apresentadas sem utilizar bibliotecas ou pacotes computacionais comerciais. Partiu-se de um código computacional desenvolvido por De Bortoli em 2006-7.

3.1.2 Aplicação da Técnica LES às Equações Governantes

Na simulação em grandes escalas (LES) empregada neste trabalho, as grandes escalas turbulentas são explicitamente calculadas, sendo os efeitos das menores escalas aproximados por modelos submalha. As equações do balanço para as simulações em grandes escalas são obtidas pela filtragem das equações do balanço instantâneas. Em LES, trabalha-se com malhas menos refinadas (apenas as grandes escalas são resolvidas) e pode-se ter números de *Reynolds* mais elevados que em DNS (*Direct Numerical Simulation*) (POINSOT; VEYNANTE, 2001). A qualidade da computação e a precisão dos resultados estão diretamente relacionadas aos modelos submalha.

Para fluxos com grandes variações na massa específica, como ocorre na combustão, é conveniente introduzir uma média ponderada pela massa específica \tilde{f} , chamada de média *Favre* (PETERS, 2006), que divide a variável em uma média mais a sua flutuação,

$$f = \tilde{f} + f'', \quad (3.49)$$

com $\overline{\rho f''} = 0$.

Multiplicando a equação (3.49) pela massa específica e mediando, obtém-se

$$\overline{\rho f} = \overline{\rho \tilde{f}} + \overline{\rho f''} = \overline{\rho \tilde{f}}, \quad (3.50)$$

e, portanto,

$$\tilde{f} = \frac{\overline{\rho f}}{\overline{\rho}}. \quad (3.51)$$

A aplicação da média *Favre* às equações (3.8), (3.10), (3.34), (3.47) e (3.48) fornece o seguinte conjunto de equações

- Quantidade de movimento

$$\frac{\partial(\overline{\rho \tilde{u}_i})}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{\rho \tilde{u}_i \tilde{u}_j})}{\partial x_j} = -\frac{\partial \overline{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{\tau_{ij}}}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_j} [\overline{\rho} (\overline{u_i \tilde{u}_j} - \tilde{u}_i \tilde{u}_j)] \quad (3.52)$$

- Fração de mistura e sua variância

$$\frac{\partial(\overline{\rho \tilde{Z}})}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{\rho \tilde{u}_j \tilde{Z}})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\overline{\rho D} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} [\overline{\rho} (\overline{u_j \tilde{Z}} - \tilde{u}_j \tilde{Z})] \quad (3.53)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\overline{\rho \tilde{Z}''^2})}{\partial t} + \frac{\partial(\overline{\rho \tilde{u}_j \tilde{Z}''^2})}{\partial x_j} &= \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\overline{\rho D} \frac{\partial \tilde{Z}''^2}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} [\overline{\rho} (\overline{u_j \tilde{Z}''^2} - \tilde{u}_j \tilde{Z}''^2)] \\ &+ 2\overline{\rho D}_t \left(\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial x_j} \right)^2 - \overline{\rho \tilde{\chi}} \end{aligned} \quad (3.54)$$

- Fração mássica das espécies

$$\overline{\rho} \frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial \tau} = \overline{\rho} \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2 \tilde{Y}_i}{\partial \tilde{Z}^2} \pm \tilde{w}_i, \quad \tilde{w}_i = \nu_i W_i \tilde{w} \quad (3.55)$$

- Energia

$$\overline{\rho} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tau} = \overline{\rho} \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{Z}^2} + \tilde{w}_T, \quad \tilde{w}_T = \frac{Q}{c_p} \tilde{w} \quad (3.56)$$

onde

$$\tilde{\chi} = 2\overline{D} \left(\frac{\partial \tilde{Z}}{\partial x_j} \right)^2 \quad \text{e} \quad \tilde{w} = A \frac{\overline{\rho Y}_F \overline{\rho Y}_{O_2}}{W_F W_{O_2}} \exp \left(-\frac{\tilde{E}}{R\tilde{T}} \right). \quad (3.57)$$

Os termos do tipo $(\widetilde{u\psi} - \widetilde{u}_i\widetilde{\psi})$ nas equações (3.52), (3.53) e (3.54) podem ser modelados utilizando modelos de viscosidade turbulenta. Utiliza-se então

$$\bar{\rho}(\widetilde{u_i u_j} - \widetilde{u}_i\widetilde{u}_j) = -\bar{\sigma}_{ij}, \quad (3.58)$$

$$\bar{\rho}(\widetilde{u_j Z} - \widetilde{u}_j\widetilde{Z}) = -\bar{\rho}\bar{D}_t \frac{\partial \widetilde{Z}}{\partial x_j}, \quad (3.59)$$

$$\bar{\rho}(\widetilde{u_j Z'^2} - \widetilde{u}_j\widetilde{Z'^2}) = -\bar{\rho}\bar{D}_t \frac{\partial \widetilde{Z'^2}}{\partial x_j}, \quad (3.60)$$

onde D_t é a difusividade turbulenta (PITSCH; STEINER, 2000). Com a hipótese de *Boussinesq* (BOERSMA; LELE, 1999), o termo $\bar{\sigma}_{ij}$ é escrito como

$$\bar{\sigma}_{ij} = \bar{\rho}\bar{\nu}_t \left(2\widetilde{S}_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\widetilde{S}_{kk} \right) = \bar{\mu}_t \left(2\widetilde{S}_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\widetilde{S}_{kk} \right), \quad (3.61)$$

onde

$$\widetilde{S}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \widetilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \widetilde{u}_j}{\partial x_i} \right), \quad (3.62)$$

ν_t é a viscosidade cinemática turbulenta e μ_t a viscosidade dinâmica turbulenta.

Dessa forma, as equações da quantidade de movimento (3.52), fração de mistura (3.53) e variância da fração de mistura (3.54) são reescritas, respectivamente, como

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\widetilde{u}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\widetilde{u}_i\widetilde{u}_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial\bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\bar{\rho}(\bar{\nu} + \bar{\nu}_t) \left(2\widetilde{S}_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\widetilde{S}_{kk} \right) \right] \quad (3.63)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\widetilde{Z})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\widetilde{u}_j\widetilde{Z})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\bar{\rho}(\bar{D} + \bar{D}_t) \frac{\partial \widetilde{Z}}{\partial x_j} \right] \quad (3.64)$$

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\widetilde{Z'^2})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\widetilde{u}_j\widetilde{Z'^2})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\bar{\rho}(\bar{D} + \bar{D}_t) \frac{\partial \widetilde{Z'^2}}{\partial x_j} \right] + 2\bar{\rho}\bar{D}_t \left(\frac{\partial \widetilde{Z}}{\partial x_j} \right)^2 - \bar{\rho}\widetilde{\chi} \quad (3.65)$$

Como $\mu_t \gg \mu$ e $D_t \gg D$ (PETERS, 2006), obtém-se o conjunto de equações

- Quantidade de movimento

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\widetilde{u}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\widetilde{u}_i\widetilde{u}_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial\bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial\bar{\sigma}_{ij}}{\partial x_j} \quad (3.66)$$

$$\bar{\sigma}_{ij} = \bar{\mu}_t \left(2\widetilde{S}_{ij} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\widetilde{S}_{kk} \right), \quad \widetilde{S}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \widetilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \widetilde{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.67)$$

- Fração de mistura

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Z})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{Z})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\bar{\rho} \overline{D_t} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial x_j} \right) \quad (3.68)$$

e variância da fração de mistura aproximada por $\tilde{Z}''^2 = C_Z \Delta^2 \left| \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial x_j} \right|^2$, com $C_Z = 2$ e $\Delta = (dx dy dz)^{1/3}$ (PITSCH; STEINER, 2000).

- Fração mássica das espécies

$$\bar{\rho} \frac{\partial \tilde{Y}_i}{\partial \tau} = \bar{\rho} \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2 \tilde{Y}_i}{\partial \tilde{Z}^2} \pm \tilde{w}_i, \quad \tilde{w}_i = \nu_i W_i \tilde{w} \quad (3.69)$$

- Energia

$$\bar{\rho} \frac{\partial \tilde{T}}{\partial \tau} = \bar{\rho} \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial \tilde{Z}^2} + \tilde{w}_T, \quad \tilde{w}_T = \frac{Q}{c_p} \tilde{w} \quad (3.70)$$

com $\tilde{\chi}$ e \tilde{w} dados em (3.57).

A viscosidade dinâmica turbulenta, que aparece na equação (3.67), pode ser aproximada pelos modelos submalha de *Smagorinsky* ou de *Germano* (modelo dinâmico de *Smagorinsky*), dentre outros.

O modelo submalha de *Smagorinsky* é popular pela sua formulação simples, e a viscosidade turbulenta é modelada como

$$\bar{\mu}_t = \bar{\rho} (C_s \Delta)^2 |\tilde{S}_{ij}|, \quad (3.71)$$

onde $\Delta = (dx dy dz)^{1/3}$ é o tamanho do filtro, $|\tilde{S}_{ij}| = \sqrt{2\tilde{S}_{ij}\tilde{S}_{ij}}$ a norma de *Frobenius* da taxa de deformação e C_s o coeficiente de *Smagorinsky*. Resultados satisfatórios são obtidos com C_s na faixa de 0,1 – 0,3, dependendo do fluxo e da resolução da malha. No caso de turbulência isotrópica homogênea, a constante do modelo é estimada como $C_s \sim 0,2$ (POINSOT; VEYNANTE, 2001).

No modelo de *Germano* (GERMANO, 1986a; GERMANO, 1986b) a aproximação de *Smagorinsky* é melhorada através da determinação do coeficiente C_s dependendo do tempo e do espaço. Neste modelo são usados dois filtros, o filtro da malha Δ e um filtro teste $\hat{\Delta} = \alpha \Delta$ ($\alpha \sim 2$ (LESIEUR et al., 2005)). O coeficiente C_s é obtido da relação

$$\mathcal{L}_{ij} - \frac{1}{3} \mathcal{L}_{kk} \delta_{ij} = 2C_s M_{ij}, \quad (3.72)$$

onde $\mathcal{L}_{ij} = \widehat{u_i u_j} - \widehat{u_i} \widehat{u_j}$ é a identidade de Germano e $M_{ij} = \alpha^2 \Delta^2 |\widehat{S}| \widehat{S}_{ij} - \widehat{\Delta^2 |S| S_{ij}}$. Segundo Lilly (1992), este coeficiente pode ser aproximado como $C_s \sim \mathcal{L}_{ij} M_{ij} / (2M_{ij}^2)$.

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

3.1.3 Equações Governantes na Forma Adimensional

Muitas vezes, é necessário utilizar métodos experimentais para estabelecer relações entre as variáveis de interesse na solução de problemas de dinâmica de fluidos. Como os estudos experimentais são geralmente caros, é necessário manter as experimentações em um nível mínimo (JIANG; LAI, 2009). Então, utiliza-se a análise dimensional que se baseia na noção de homogeneidade dimensional, na qual todos os termos em uma equação devem ter as mesmas dimensões. Dividindo cada termo da equação por uma coleção de variáveis e constantes cujos produtos têm as mesmas dimensões dos termos originais da equação, esta se transforma em uma equação adimensional. Cada termo de uma equação adimensional é um número desprovido de unidade física de medida que o defina.

Para a adimensionalização das equações mediadas (3.66)-(3.70) consideram-se as quantidades adimensionais abaixo, seguindo Pitsch e Fedotov (2001) para a adimensionalização das equações (3.69) e (3.70)

$$\begin{aligned} \rho^* &= \frac{\rho}{\rho_F}, u_j^* = \frac{u_j}{u_\infty}, t^* = \frac{tu_\infty}{L}, x_j^* = \frac{x_j}{L}, p^* = \frac{p}{p_\infty}, \mu_t^* = \frac{\mu_t}{\mu_\infty}, D_t^* = \frac{D_t}{D_\infty}, \\ Y_F^* &= \frac{Y_F}{Y_{F,u}}, Y_{O_2}^* = \frac{Y_{O_2}}{Y_{O_2,u}}, Y_P^* = (\gamma + 1) \frac{\nu_F W_F}{\nu_P W_P} \frac{Y_P}{Y_{F,u}}, \gamma = \widehat{\gamma} \frac{Y_{F,u}}{Y_{O_2,u}}, \widehat{\gamma} = \frac{\nu_{O_2} W_{O_2}}{\nu_F W_F}, \\ \tau^* &= \frac{\tau \chi_{st}}{a}, a = 2\Delta Z Z_{st} (1 - Z_{st}) = \frac{2\Delta Z \gamma}{(1 + \gamma)^2}, \chi^* = \frac{\chi}{\chi_{st}}, T^* = \frac{T - T_u}{T_b - T_u}, \\ T_b &= T_u + \frac{\psi}{c_p}, \psi = \frac{Y_{F,u} Q}{W_F \nu_F (\gamma + 1)}, Z_e = \alpha \beta, \alpha = \frac{T_b - T_u}{T_b}, \beta = \frac{E}{RT_b}, \end{aligned} \quad (3.73)$$

onde o subíndice ∞ refere-se às condições no ar ambiente, F no combustível, u no estado não queimado, b no estado queimado e st na condição estequiométrica; L é um comprimento de referência, $\Delta Z \sim 2Z_{st}$ uma faixa da fração de mistura e Z_e o número de Zel'dovich.

As equações com a aplicação da média *Favre* na forma adimensional assumem a forma (o “*” foi suprimido para simplificar a notação):

- Quantidade de movimento

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_i\tilde{u}_j)}{\partial x_j} = -\frac{1}{M_a^2} \frac{\partial\bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{Re} \bar{\sigma}_{ij} \right) \quad (3.74)$$

$$\bar{\sigma}_{ij} = \bar{\mu}_t \left(2\tilde{S}_{ij} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \tilde{S}_{kk} \right), \quad \tilde{S}_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial\tilde{u}_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.75)$$

- Fração de mistura e sua variância

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Z})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{Z})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\rho} \bar{D}_t}{Re S_c} \frac{\partial\tilde{Z}}{\partial x_j} \right) \quad (3.76)$$

$$\tilde{Z}''^2 = C_Z \Delta^2 \left| \frac{\partial\tilde{Z}}{\partial x_j} \right|^2 \quad (3.77)$$

- Fração mássica das espécies

$$\frac{\partial\tilde{Y}_F}{\partial \tau} = a \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2\tilde{Y}_F}{\partial\tilde{Z}^2} - \frac{1}{\gamma+1} \tilde{w} \quad (3.78)$$

$$\frac{\partial\tilde{Y}_{O_2}}{\partial \tau} = a \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2\tilde{Y}_{O_2}}{\partial\tilde{Z}^2} - \frac{\gamma}{\gamma+1} \tilde{w} \quad (3.79)$$

$$\frac{\partial\tilde{Y}_P}{\partial \tau} = a \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2\tilde{Y}_P}{\partial\tilde{Z}^2} + \tilde{w} \quad (3.80)$$

- Energia

$$\frac{\partial\tilde{T}}{\partial \tau} = a \frac{\tilde{\chi}}{2} \frac{\partial^2\tilde{T}}{\partial\tilde{Z}^2} + \tilde{w} \quad (3.81)$$

onde

$$\tilde{w} = D_a \frac{(\gamma+1)^2}{\gamma} \exp(\beta_{ref} - \beta) \tilde{Y}_F \tilde{Y}_{O_2} \exp\left(-\frac{Z_e(1-\tilde{T})}{1-\alpha(1-\tilde{T})}\right), \quad (3.82)$$

M_a é o número de *Mach*, Re o *Reynolds*, S_c o *Schmidt*, D_a o *Damköhler* definido como

$$D_a = \frac{\gamma \nu_F a \rho_{st} Y_{O_2,u} A}{(\gamma+1) W_{O_2} \chi_{st}} \exp(-\beta_{ref}), \quad (3.83)$$

e a taxa de dissipação escalar é obtida utilizando a ideia do modelo de *Smagorinsky* como (DE BORTOLI, 2008)

$$\tilde{\chi} = \frac{C_s^2}{S_c} |\tilde{S}_{ij}| \tilde{Z}''^2. \quad (3.84)$$

3.1.4 Modelo Euleriano/Lagrangeano para um *Spray*

Nesta seção modela-se o efeito global das gotas usando uma descrição Lagrangeana, a qual é incorporada à descrição Euleriana do escoamento, através da inserção de termos fonte nas equações. A combustão de uma gota é um tópico interessante, que vem sendo tratado na literatura (BIKAS, 2001; WATANABE et al., 2007; LEDERLIN; PITSCH, 2008; LAVERGNE, 2009). Tem-se um grande número de gotas quando da queima de um combustível líquido sendo vaporizado e queimado. As equações são escritas, convenientemente, na forma Lagrangeana para as gotas e na forma Euleriana para a fase gasosa. Neste trabalho, o efeito global do conjunto de gotas é adicionado ao jato através de termos fonte nas equações da fase gasosa. Consideram-se as quantidades adimensionais dadas em (3.73) e as quantidades

$$\begin{aligned} h^* &= \frac{h}{c_p \Delta T}, \quad V^* = \frac{V}{V_\infty}, \quad m_d^* = \frac{m_d}{V_\infty \rho_\infty}, \quad \tau_d^* = \frac{\tau_d u_\infty}{L}, \quad u_{d,i}^* = \frac{u_{d,i}}{u_\infty}, \\ h_{S,V}^* &= \frac{h_{S,V}}{c_p \Delta T}, \quad Q_d^* = \frac{Q_d L}{u_\infty V_\infty \rho_\infty c_p \Delta T}, \quad Q_{rad}^* = \frac{Q_{rad} L}{u_\infty V_\infty \rho_\infty c_p \Delta T}, \\ Y_i^* &= \frac{Y_i}{Y_{F,u}}, \quad \nu_i^* = \frac{\nu_i}{\nu_F}, \quad W_i^* = \frac{W_i}{W_{F,u}}, \quad A^* = \frac{A}{A_{ref}}, \end{aligned} \quad (3.85)$$

onde ΔT é uma variação da temperatura, V o volume da célula para o cálculo na fase gasosa, m_d a massa da gota, τ_d o tempo de vida da gota, $u_{d,i}$ a velocidade da gota, $h_{S,V}$ a entalpia de vaporização na superfície da gota, Q_d a taxa de transferência de calor no interior da gota e Q_{rad} a taxa de transferência de calor devido à radiação.

Desta forma, as equações adimensionais em LES na forma Euleriana para a fase gasosa assumem a forma (o “*” foi suprimido para simplificar a notação) (PITSCH; FEDOTOV, 2001; PETERS, 2006; WATANABE et al., 2007; LEDERLIN; PITSCH, 2008; DE BORTOLI; LORENZZETTI, 2010)

- Quantidade de movimento

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{u}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{u}_i \tilde{u}_j)}{\partial x_j} = -\frac{1}{M_a^2} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{Re} \bar{\sigma}_{ij} \right) + \tilde{S}_{u_i} \quad (3.86)$$

- Fração de mistura

$$\frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{Z})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho} \tilde{u}_j \tilde{Z})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\mu}_t}{Re S_c} \frac{\partial \tilde{Z}}{\partial x_j} \right) + \tilde{S}_Z \quad (3.87)$$

- Fração mássica

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{Y}_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{Y}_i)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\mu}_t}{ReSc} \frac{\partial\tilde{Y}_i}{\partial x_j} \right) \pm \tilde{w}_i + \tilde{S}_{Y_i} \quad (3.88)$$

- Energia

$$\frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{h})}{\partial t} + \frac{\partial(\bar{\rho}\tilde{u}_j\tilde{h})}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\bar{\mu}_t}{RePr} \frac{\partial\tilde{h}}{\partial x_j} \right) + \tilde{S}_h \quad (3.89)$$

onde $\bar{\sigma}_{ij}$ é dado por (3.75), μ_t é a viscosidade dinâmica turbulenta que pode ser aproximada segundo o modelo de *Smagorinsky*, $\tilde{w}_i = \nu_i W_i \tilde{w}$, $\tilde{w} = CA\bar{\rho}\tilde{Y}_F\bar{\rho}\tilde{Y}_{O_2} \exp(\beta) \exp\{-Z_e(1 - \tilde{T})/[1 - \alpha(1 - \tilde{T})]\}/(W_F W_{O_2})$, $C = (L\nu_F A_{ref}\rho_\infty Y_{F,u})/(u_\infty W_{F,u})$, Pr o número de *Prandtl* e os termos fonte \tilde{S}_{u_i} , \tilde{S}_Z , \tilde{S}_h e \tilde{S}_{Y_i} são dados por

$$\tilde{S}_{u_i} = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \left(f_1 \frac{m_d}{\tau_d} (u_i - u_{d,i}) + \frac{dm_d}{dt} u_{d,i} \right) \quad (3.90)$$

$$\tilde{S}_Z = -\frac{\phi}{\phi + Y_{O_2}} \left(\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \frac{dm_d}{dt} \right) \quad (3.91)$$

$$\tilde{S}_h = -\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2E_c} \frac{d}{dt} (m_d u_{d,i} u_{d,i}) + Q_d + \frac{dm_d}{dt} h_{V,S} + Q_{rad} \right) \quad (3.92)$$

$$\tilde{S}_{Y_i} = \begin{cases} -\frac{1}{Y_{F,u}V} \sum_{i=1}^N \frac{dm_d}{dt}, & \text{se } i = F \\ 0, & \text{se } i \neq F \end{cases} \quad (3.93)$$

onde N é o número de gotas, $\tau_d = \rho_d d_d^2 / 18\mu$, ρ_d a massa específica da gota, d_d o diâmetro da gota, μ a viscosidade dinâmica da fase gasosa, $\phi = Z(1 - Z_{st})/[(1 - Z_{st})Z_{st}]$ a razão de equivalência, E_c o número de *Eckert* (inferior a 10^{-3} (PAIK; NGUYEN, 1995)), $Q_d = f_2 m_d N_u c_p (T - T_d) / (3Pr T_d)$ a taxa de transferência de calor no interior da gota (pequena), f_1 e $f_2 \simeq 1$ são fatores de correção devido ao arraste de *Stokes*, $N_u \simeq 2 + 0,6Re_e^{0,5} Pr_r^{0,333}$ o número de *Nusselt*, $c_p \simeq 1400 J/(kgK)$ e T_d a temperatura da gota.

As equações Lagrangeanas para as gotas são

$$\frac{dm_d}{dt} = -\frac{S_h}{3Sc} \frac{m_d}{\tau_d} \ln(1 + B_M) \quad (3.94)$$

$$\frac{du_{d,i}}{dt} = \frac{f_1}{\tau_d} (u_i - u_{d,i}) + g_i \quad (3.95)$$

$$\frac{dT_d}{dt} = \frac{Q_d}{m_d c_{p,d}} + \frac{L_V}{m_d c_{p,d}} \frac{dm_d}{dt} \quad (3.96)$$

onde $S_h \simeq 2 + 0,6 R_e^{0,5} S_c^{0,333}$ é o número de *Sherwood*, $B_M \simeq 5$ o número de transferência de massa (*Spalding*), $L_V = h v^0 - (c_p - c_{p,v}) T_d$ é o calor latente de vaporização, $h v^0 \simeq 10^5 J/K$ e $c_{p,v} \simeq 2000 J/(kgK)$ o calor específico da gota.

A introdução deste modelo para o efeito global das gotas em um código escrito na formulação Euleriana para o escoamento facilita a sua implementação.

3.2 Obtenção de Mecanismos Cinéticos Reduzidos

Na década de 1970 modelaram-se chamas de combustíveis simples como o hidrogênio (mecanismo com aproximadamente 10 espécies químicas e 20 reações elementares), o monóxido de carbono, o metano e o metanol, e estes estudos continuam sendo feitos até hoje, contribuindo para o entendimento da combustão de combustíveis mais complexos (GRIFFITHS, 1995).

Os primeiros mecanismos foram obtidos e publicados em meados da década de 1980 para chamas de metano pré-misturadas e não pré-misturadas e, pouco tempo depois, estes mecanismos foram usados na análise assintótica e numérica. Na década de 1980 alguns grupos de pesquisa focaram sua atenção em chamas de metano, desenvolvendo técnicas úteis na redução sistemática de mecanismos cinéticos detalhados (PETERS; ROGG, 1993). Constatou-se que os modelos cinéticos para hidrocarbonetos possuem uma lógica hierárquica, onde o mecanismo cinético de qualquer combustível contém, como um subconjunto, os mecanismos dos combustíveis de moléculas menores. Isto acaba reduzindo drasticamente o tempo e o esforço requeridos para desenvolver mecanismos de reação de grandes espécies (WESTBROOK et al., 2005).

Os esquemas cinéticos são formados por inúmeras etapas elementares. Para a oxidação do hidrogênio são frequentemente utilizadas 9 espécies e 19 reações elementares, e para a oxidação do iso-octano são usadas 3600 reações elementares entre 860 espécies químicas (CURRAN et al., 2002). Desta forma, mecanismos de reação simplificados são usualmente adotados para descrever o processo de combustão.

No livro *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems* (PETERS; ROGG, 1993), propõe-se mais do que um mecanismo reduzido para o mesmo combustível. Segundo Peters e Rogg (1993), os mecanismos de duas etapas são apropriados para chamas pré-misturadas de hidrogênio/ar e chamas difusivas diluídas e não diluídas, ao passo que mecanismos de duas e três etapas são usados para chamas difusivas e pré-misturadas de monóxido de carbono. Para chamas pré-misturadas de metano/ar (CH_4) o mecanismo de quatro etapas é a melhor escolha. Mecanismos de quatro etapas também tem um bom desempenho para chamas pré-misturadas de etileno (C_2H_4) e etano (C_2H_6). Um mecanismo de cinco etapas pode ser usado para chamas difusivas de acetileno/ar (C_2H_2). Para chamas pré-misturadas de propano (C_3H_8) são usados nove, seis ou quatro etapas e nove ou sete etapas para chamas difusivas de propano/ar. O metanol (CH_3OH) requer cinco etapas para chamas pré-misturadas e para chamas difusivas. Finalmente, para uma mistura de metano e etano queimando em uma chama difusiva, um mecanismo de pelo menos cinco etapas é necessário, porém com nove etapas obtém-se um cálculo mais preciso da produção de NO_x .

Os trabalhos de Peters (1988), Müller et al. (1993), Peters e Rogg (1993), Griffiths (1995), Leung e Lindstedt (1995), Marinov (1999), Lindstedt e Meyer (2002), Fernández-Tarrazo et al. (2006) e Seiser et al. (2007), dentre muitos outros, tratam da redução de mecanismos cinéticos.

3.2.1 Estratégia de Redução de Mecanismos Cinéticos Detalhados

Os mecanismos reduzidos são obtidos pela introdução apropriada das hipóteses de regime permanente e de equilíbrio parcial nos mecanismos detalhados, e negligenciando os termos e as reações de menor importância, obtendo uma descrição simplificada da estrutura da chama (WILLIAMS, 2000). A estratégia proposta aqui, inspirada no trabalho de Peters (1988), consiste nos seguintes passos

1. Estimar a ordem de magnitude da velocidade específica das reações;
2. Definir o caminho preferencial;
3. Introduzir a hipótese de equilíbrio parcial;

4. Aplicar a hipótese de regime permanente para as espécies cuja concentração permanece pequena;
5. Identificar as reações globais e suas taxas de reação;
6. Justificar as hipóteses utilizadas através da análise assintótica;
7. Identificar as limitações da estratégia.

Utilizando os valores para A , β e E apresentados nas tabelas A.1 e A.2 (do Apêndice A), obtém-se a velocidade específica k de cada reação elementar κ através da relação

$$k_{\kappa} = AT^{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3.97)$$

onde A é o fator de frequência, T a temperatura, β o expoente da temperatura, E a energia de ativação, e R a constante dos gases ideais. Com este cálculo, estima-se a ordem de magnitude das velocidades específicas das reações e define-se um caminho preferencial para o processo.

Em um sistema homogêneo, a hipótese de regime permanente é válida para as espécies intermediárias que são produzidas por reações lentas e consumidas por reações rápidas, de forma que suas concentrações permanecem pequenas. A hipótese de equilíbrio parcial justifica-se quando as velocidades específicas das reações direta e inversa são muito maiores do que todas as outras velocidades específicas de reação do mecanismo (PETERS, 1988).

As hipóteses de regime permanente e equilíbrio parcial ajudam a simplificar o sistema de equações cinéticas, minimizando o tempo computacional exigido para sua solução, mas não são aplicadas em regimes de baixas temperaturas. Estas hipóteses podem ser usadas desde que o erro entre as soluções simplificada e completa seja reduzido a um nível aceitável (GLASSMAKER, 1999).

3.2.2 Mecanismo Reduzido para o Metano

Similarmente ao que encontramos para outros hidrocarbonetos, o mecanismo dominante para a oxidação do metano depende fortemente da temperatura e da pressão

(KEE et al., 2003). A chama de metano/ar é a mais simples chama de hidrocarbonetos. Em chamas de hidrocarbonetos, devem ser consideradas muitas etapas elementares para tratar a estrutura com uma cinética detalhada e isto aumenta substancialmente o número das espécies químicas envolvidas (WILLIAMS, 2000). Uma descrição de Li e Williams (1999) envolve 125 etapas elementares entre 30 espécies químicas, e outra de Leung e Lindstedt (1995) envolve 451 etapas, entre muitas outras espécies. Existem muitos estudos de otimização para melhorar as taxas e, embora existam incertezas, a estrutura de chama principal para o metano é pouco provável que seja alterada significativamente.

Inicialmente, o mecanismo de oxidação do metano parecia ser simples, consistindo de metano produzindo radicais metil a partir da abstração de átomos H , seguido pela conversão de metil em formaldeído, depois em formil e monóxido de carbono, e finalmente em dióxido de carbono. A descoberta da química de combustão do metano foi complicada pela recombinação de radicais de metil para a produção de etano, seguido pelo consumo para a produção de eteno e acetileno, até finalmente a produção de H_2O e CO_2 . Uma vez que os radicais de metil não produzem diretamente átomos de H , como todos os radicais alquil maiores, o metano é excepcionalmente resistente à ignição. No entanto, adicionando ao metano pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos, especialmente etano ou propano, aumenta-se drasticamente a facilidade de ignição do metano. Por esta simples razão, características de combustão do gás natural (que normalmente consiste em mais de 90% de metano, sendo o restante principalmente etano e propano) que envolvem a ignição, são muito diferentes das do metano puro (WESTBROOK et al., 2005).

O mecanismo completo para o metano foi identificado como tendo mais de 300 reações elementares entre mais de 30 espécies (LIU et al., 2003). Na Tabela A.1 apresenta-se um mecanismo reduzido para chamas de metano/ar proposto por Peters (1992). Este mecanismo contém apenas hidrocarbonetos de cadeia C_1 , e é então esperado ser insuficiente para chamas ricas em metano, pois um mecanismo mais detalhado para a oxidação do metano exige um mecanismo adicional para a oxidação do etano (C_2H_6) (WARNATZ et al., 2006).

O caminho preferencial de reações para a combustão do metano é apresentado

na Figura 3.2, e é obtido a partir da análise da velocidade específica de cada reação elementar, através da equação (3.97), considerando $T = 1300 K$. Eliminam-se as reações com velocidade específica superior a $2 \times 10^{15} \text{ cm/s}$.

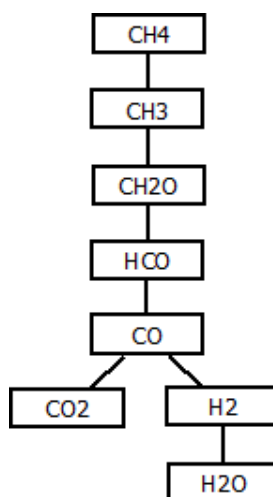
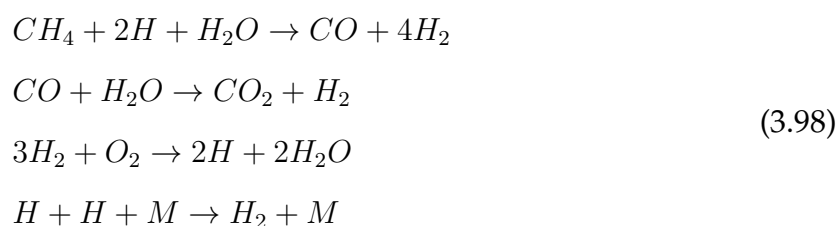


Figura 3.2: Caminho preferencial para a combustão do metano.

Aplicando a hipótese de equilíbrio parcial às reações com alta velocidade específica de reação direta e inversa, chega-se às reações $1f$, $1b$, $2f$, $3f$, $3b$, $9f$, $10f$, 14 , 16 , 18 , 20 e 25 . Aplicando a hipótese de regime permanente para as espécies CH_3 , CH_3O , CH_2O , HCO , OH e O , obtém-se o seguinte mecanismo reduzido de 4 etapas envolvendo 7 espécies para a chama de metano



Este mecanismo pode ser justificado através de uma análise assintótica, que consiste em assumir regime permanente para certas espécies, obtendo equações algébricas entre as taxas de reação. O mecanismo global entre as espécies em regime transiente é definido pela estequiometria das reações. Desta forma, o mecanismo global depende da escolha das taxas de reação que serão eliminadas. Escolhe-se para cada espécie a taxa de reação mais rápida pela qual esta é consumida. Para o caso do mecanismo apresentado na Tabela A.1, as equações do balanço para o metano podem ser escritas

como

$$\begin{aligned}
 w_{H_2} &= -w_2 - w_3 + w_7 + w_{11} + w_{14} + w_{16} + w_{19} + w_{25} \\
 w_H &= -w_1 + w_2 + w_3 - w_5 - w_6 - w_7 + w_9 + w_{10} - w_{11} \\
 &\quad + w_{13} - w_{14} - w_{16} + w_{17} - w_{19} + w_{20} - w_{24} - 2w_{25} \\
 w_{O_2} &= -w_1 - w_5 + w_7 + w_8 - w_{18} + w_{21} \\
 w_O &= +w_1 - w_2 + w_4 - w_{13} + w_{18} \\
 w_{H_2O} &= +w_3 + w_4 + w_8 + w_{12} + w_{15} + w_{23} + w_{24} \\
 w_{OH} &= +w_1 + w_2 - w_3 - 2w_4 + 2w_6 - w_8 - w_9 - w_{12} - w_{15} \\
 &\quad + 2w_{22} - w_{23} - w_{24} \\
 w_{HO_2} &= +w_5 - w_6 - w_7 - w_8 - 2w_{21} + w_{23} \\
 w_{H_2O_2} &= +w_{21} - w_{22} - w_{23} \\
 w_{CO} &= -w_9 + w_{16} + w_{17} \\
 w_{CO_2} &= +w_9 \\
 w_{CH_4} &= -w_{10} - w_{11} - w_{12} \\
 w_{CH_3} &= +w_{10} + w_{11} + w_{12} - w_{13} - w_{18} \\
 w_{CH_3O} &= +w_{18} - w_{19} - w_{20} \\
 w_{CH_2O} &= +w_{13} - w_{14} - w_{15} + w_{19} + w_{20} \\
 w_{HCO} &= +w_{14} + w_{15} - w_{16} - w_{17}
 \end{aligned} \tag{3.99}$$

O sinal positivo refere-se às espécies que aparecem do lado direito de uma reação elementar (produtos), enquanto o sinal negativo refere-se às espécies do lado esquerdo (reagentes). Por exemplo, na reação $H + O_2 \rightarrow O + OH$ (1f, Tabela A.1), $w_H = -w_1$ e $w_{OH} = +w_1$, repetindo este procedimento para todas as outras espécies e reações que aparecem na Tabela A.1. Note que

$$\begin{aligned}
 w_1 &= w_{1f} - w_{1b} \\
 w_3 &= w_{3f} - w_{3b} \\
 w_4 &= w_{4f} - w_{4b} \\
 w_9 &= w_{9f} - w_{9b} \\
 w_{10} &= w_{10f} - w_{10b} \\
 w_{11} &= w_{11f} - w_{11b} \\
 w_{12} &= w_{12f} - w_{12b} \\
 w_{23} &= w_{23f} - w_{23b}
 \end{aligned} \tag{3.100}$$

Assume-se que as espécies O , OH , HO_2 , H_2O_2 , CH_3 , CH_3O , CH_2O e HCO estão em regime permanente em (3.99) e, portanto, w_i é igual a zero nestas equações para estas espécies, levando a 8 equações algébricas entre as taxas de reação w_κ . Eliminando as taxas de consumo mais rápidas, ou seja, w_2 na equação para O , w_{24} para OH , w_7 para HO_2 , w_{22} para H_2O_2 , w_{13} para CH_3 , w_{19} para CH_3O , w_{15} para CH_2O e w_{16} para HCO resulta

$$\begin{aligned}
w_2 &= +w_1 + w_4 - w_{10} - w_{11} - w_{12} + 2w_{18} \\
w_7 &= +w_5 - w_6 - w_8 - 2w_{21} + w_{23} \\
w_{13} &= +w_{10} + w_{11} + w_{12} - w_{18} \\
w_{15} &= +w_{10} + w_{11} + w_{12} - w_{14} \\
w_{16} &= +w_{14} + w_{15} - w_{17} \\
w_{19} &= +w_{18} - w_{20} \\
w_{22} &= +w_{21} - w_{23} \\
w_{24} &= +2w_1 - w_3 - w_4 + 2w_6 - w_8 - w_9 - 2w_{10} \\
&\quad - 2w_{11} - 3w_{12} + w_{14} + 2w_{18} + 2w_{21} - 3w_{23}
\end{aligned} \tag{3.101}$$

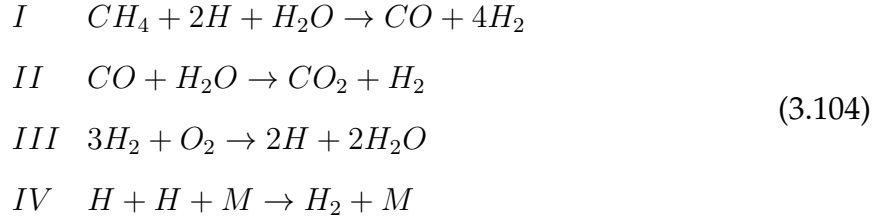
Fazendo as taxas w_I , w_{II} , w_{III} e w_{IV} iguais a

$$\begin{aligned}
w_I &= w_{10} + w_{11} + w_{12} \\
w_{II} &= w_9 \\
w_{III} &= w_1 + w_6 + w_{18} + w_{21} - w_{23} \\
w_{IV} &= 2w_1 - w_3 - w_4 + w_5 + 2w_6 - w_8 - w_9 - 2w_{10} - w_{11} \\
&\quad - 2w_{12} + w_{14} - w_{17} + 2w_{18} - w_{20} + w_{21} - 2w_{23} + w_{25}
\end{aligned} \tag{3.102}$$

obtém-se as combinações lineares

$$\begin{aligned}
w_{H_2} &= +4w_I + w_{II} - 3w_{III} + w_{IV} \\
w_H &= -2w_I + 2w_{III} - 2w_{IV} \\
w_{O_2} &= -w_{III} \\
w_{H_2O} &= -w_I - w_{II} + 2w_{III} \\
w_{CO} &= +w_I - w_{II} \\
w_{CO_2} &= +w_{II} \\
w_{CH_4} &= -w_I
\end{aligned} \tag{3.103}$$

Portanto, a estequiometria das reações corresponde ao mecanismo global de 4 etapas para o metano



com taxas de reação

$$\begin{aligned}
 w_I &= w_{10f} - w_{10b} + w_{11f} - w_{11b} + w_{12f} - w_{12b} \\
 w_{II} &= w_{9f} - w_{9b} \\
 w_{III} &= w_{1f} - w_{1b} + w_6 + w_{18} + w_{21} - w_{23f} + w_{23b} \\
 w_{IV} &= 2w_{1f} - 2w_{1b} - w_{3f} + w_{3b} - w_{4f} + w_{4b} + w_5 + 2w_6 - w_8 \\
 &\quad - w_{9f} + w_{9b} - 2w_{10f} + 2w_{10b} - w_{11f} + w_{11b} - 2w_{12f} + 2w_{12b} \\
 &\quad + w_{14} - w_{17} + 2w_{18} - w_{20} + w_{21} - 2w_{23f} + 2w_{23b} + w_{25}
 \end{aligned} \tag{3.105}$$

As concentrações das espécies consideradas em regime permanente O , OH , HO_2 , H_2O_2 , CH_3 , CH_3O , CH_2O e HCO , que não aparecem explicitamente no mecanismo reduzido, mas são necessárias para avaliar as taxas globais (w_I , w_{II} , w_{III} e w_{IV}), são expressas em termos das concentrações das espécies conhecidas (PETERS; ROGG, 1993). As relações de regime permanente são

$$\begin{aligned}
 0 = w_O &= k_{1f}[H][O_2] - k_{1b}[O][OH] - k_{2f}[O][H_2] + k_{2b}[OH][H] \\
 &\quad + k_{4f}[OH]^2 - k_{4b}[H_2O][O] - k_{13}[CH_3][O] + k_{18}[CH_3][O_2] \\
 0 = w_{OH} &= k_{1f}[H][O_2] - k_{1b}[O][OH] + k_{2f}[O][H_2] - k_{2b}[OH][H] \\
 &\quad - k_{3f}[H_2][OH] + k_{3b}[H_2O][H] - 2k_{4f}[OH]^2 + 2k_{4b}[H_2O][O] \\
 &\quad + 2k_6[H][HO_2] - k_8[OH][HO_2] - k_{9f}[CO][OH] + k_{9b}[CO_2][H] \\
 &\quad - k_{12f}[CH_4][OH] + k_{12b}[CH_3][H_2O] - k_{15}[CH_2O][OH] \\
 &\quad + 2k_{22f}[H_2O_2][M] - 2k_{22b}[OH]^2 - k_{23f}[H_2O_2][OH] \\
 &\quad + k_{23b}[H_2O][HO_2] - k_{24}[OH][H][M]
 \end{aligned} \tag{3.106}$$

$$\begin{aligned}
0 &= w_{HO_2} = k_5[H][O_2][M] - k_6[H][HO_2] - k_7[H][HO_2] - k_8[OH][HO_2] \\
&\quad - 2k_{21}[HO_2]^2 + k_{23f}[H_2O_2][OH] - k_{23b}[H_2O][HO_2] \\
0 &= w_{H_2O_2} = k_{21}[HO_2]^2 - k_{22f}[H_2O_2][M] - k_{22b}[OH]^2[M] \\
&\quad - k_{23f}[H_2O_2][OH] + k_{23b}[H_2O][HO_2] \\
0 &= w_{CH_3} = k_{10f}[CH_4][M] - k_{10b}[CH_3][H][M] + k_{11f}[CH_4][H] \\
&\quad - k_{11b}[CH_3][H_2] + k_{12f}[CH_4][OH] - k_{12b}[CH_3][H_2O] - k_{18}[CH_3][O_2] \quad (3.107) \\
0 &= w_{CH_3O} = k_{18}[CH_3][O_2] - k_{19}[CH_3O][H] - k_{20}[CH_3O][M] \\
0 &= w_{CH_2O} = k_{13}[CH_3][O] - k_{14}[CH_2O][H] - k_{15}[CH_2O][OH] \\
&\quad + k_{19}[CH_3O][H] + k_{20}[CH_3O][M] \\
0 &= w_{HCO} = k_{14}[CH_2O][H] + k_{15}[CH_2O][OH] - k_{16}[HCO][H] \\
&\quad - k_{17}[HCO][M]
\end{aligned}$$

Com base em uma análise numérica cuidadosa, adota-se regime permanente truncado (*truncated steady-states*) para HO_2 e H_2O_2 (como as espécies HO_2 e H_2O_2 possuem concentrações muito pequenas, supõe-se $[HO_2] \sim 0$ e $[H_2O_2] \sim 0$). Na relação de regime permanente para OH as reações elementares 6, 8, 22f, 23f e 23b são truncadas. Assim, as relações para regime permanente e regime permanente truncado são

$$\begin{aligned}
0 &= k_{1f}[H][O_2] - k_{1b}[O][OH] - k_{2f}[O][H_2] + k_{2b}[OH][H] + k_{4f}[OH]^2 \\
&\quad - k_{4b}[H_2O][O] - k_{13}[CH_3][O] + k_{18}[CH_3][O_2] \\
0 &= k_{1f}[H][O_2] - k_{1b}[O][OH] + k_{2f}[O][H_2] - k_{2b}[OH][H] - k_{3f}[H_2][OH] \\
&\quad + k_{3b}[H_2O][H] - 2k_{4f}[OH]^2 + 2k_{4b}[H_2O][O] - k_{9f}[CO][OH] \\
&\quad + k_{9b}[CO_2][H] - k_{12f}[CH_4][OH] + k_{12b}[CH_3][H_2O] - k_{15}[CH_2O][OH] \\
&\quad - 2k_{22b}[OH]^2 - k_{24}[OH][H][M] \quad (3.108) \\
0 &= k_{10f}[CH_4][M] - k_{10b}[CH_3][H][M] + k_{11f}[CH_4][H] - k_{11b}[CH_3][H_2] \\
&\quad + k_{12f}[CH_4][OH] - k_{12b}[CH_3][H_2O] - k_{18}[CH_3][O_2] \\
0 &= k_{18}[CH_3][O_2] - k_{19}[CH_3O][H] - k_{20}[CH_3O][M] \\
0 &= k_{13}[CH_3][O] - k_{14}[CH_2O][H] - k_{15}[CH_2O][OH] + k_{19}[CH_3O][H] \\
&\quad + k_{20}[CH_3O][M] \\
0 &= k_{14}[CH_2O][H] + k_{15}[CH_2O][OH] - k_{16}[HCO][H] - k_{17}[HCO][M]
\end{aligned}$$

Estas equações são altamente acopladas ou não-lineares. Entretanto, é possível obter algumas simplificações por meio de manipulações algébricas. Desta forma, resulta

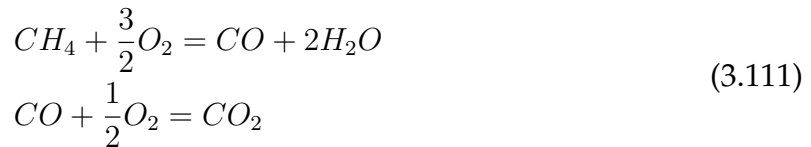
$$\begin{aligned}
 [OH] &= \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \\
 [CH_3] &= \frac{k_{10f}[CH_4][M] + k_{11f}[CH_4][H] + k_{12f}[CH_4][OH]}{k_{10b}[H][M] + k_{11b}[H_2] + k_{12b}[H_2O] + k_{18}[O_2]} \\
 [CH_3O] &= \frac{k_{18}[CH_3][O_2]}{k_{19}[H] + k_{20}[M]} \\
 [O] &= \frac{k_{1f}[H][O_2] + k_{2b}[OH][H] + k_{4f}[OH]^2 + k_{18}[CH_3][O_2]}{k_{1b}[OH] + k_{2f}[H_2] + k_{4b}[H_2O] + k_{13}[CH_3]} \\
 [CH_2O] &= \frac{k_{13}[CH_3][O] + k_{19}[CH_3O][H] + k_{20}[CH_3O][M]}{k_{14}[H] + k_{15}[OH]} \\
 [HCO] &= \frac{k_{14}[CH_2O][H] + k_{15}[CH_2O][OH]}{k_{16}[H] + k_{17}[M]}
 \end{aligned} \tag{3.109}$$

onde $A = -2k_{4f} - 2k_{22b}$, $B = -k_{1b}[O] - k_{2b}[H] - k_{3f}[H_2] - k_{9f}[CO] - k_{12f}[CH_4] - k_{15}[CH_2O] - k_{24}[H][M]$ e $C = k_{1f}[H][O_2] + k_{2f}[O][H_2] + k_{3b}[H_2O][H] + 2k_{4b}[H_2O][O] + k_{9b}[CO_2][H] + k_{12b}[CH_3][H_2O]$.

O mecanismo de uma única etapa para chamas de metano é dado por



A principal limitação deste mecanismo (uma etapa) é desconsiderar o monóxido de carbono pois, para chamas de hidrocarbonetos, quantidades razoáveis de CO e H_2 podem existir em equilíbrio com CO_2 e H_2O , já que a oxidação do monóxido de carbono é um processo lento. O mecanismo de duas etapas considerando o CO é



3.2.3 Mecanismo Reduzido para o Metanol

A partir de um mecanismo composto por 352 reações elementares reversíveis entre 56 espécies reativas apresentado por Marinov (1999) para a oxidação do etanol, aplica-se

a estratégia de redução apresentada na Subseção 3.2.1, a fim de obter um mecanismo reduzido para o metanol. Consideram-se as primeiras 129 reações reversíveis da Tabela A.2, entre 31 espécies (espécies de cadeia C_1).

A partir da análise da ordem de magnitude das reações, através do cálculo das velocidades específicas considerando $T = 800 K$, obtém-se o caminho preferencial para a combustão do metanol, apresentado na Figura 3.3.

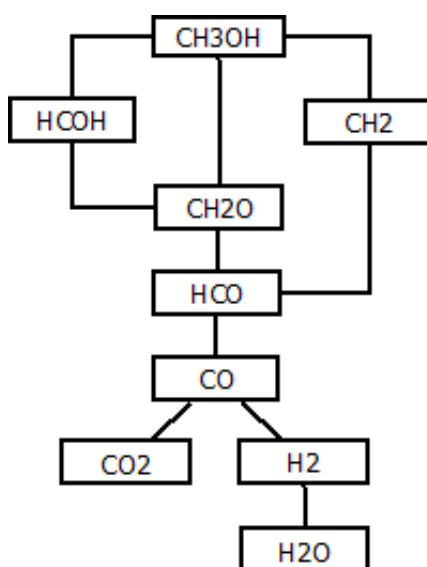
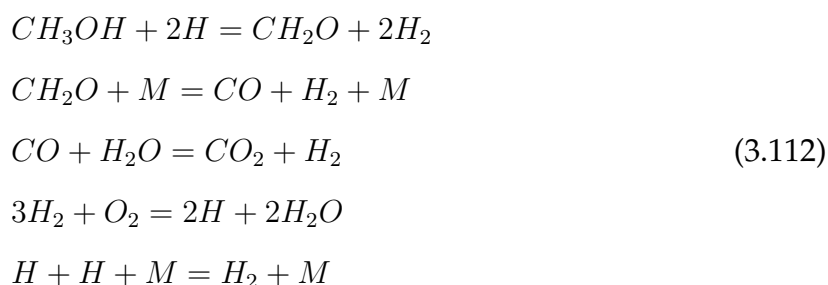


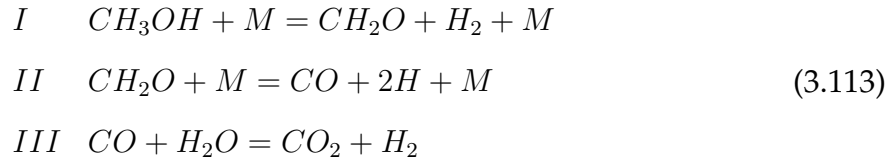
Figura 3.3: Caminho preferencial para a combustão do metanol.

Aplicando a hipótese de equilíbrio parcial às reações com alta velocidade específica de reação direta e inversa, chega-se às reações 1b, 3, 11, 11b, 12, 13, 14b, 43, 109, 112 e 126. Aplicando a hipótese de regime permanente para as espécies HCO e OH , obtém-se o seguinte mecanismo reduzido de 5 etapas entre 8 espécies para o metanol

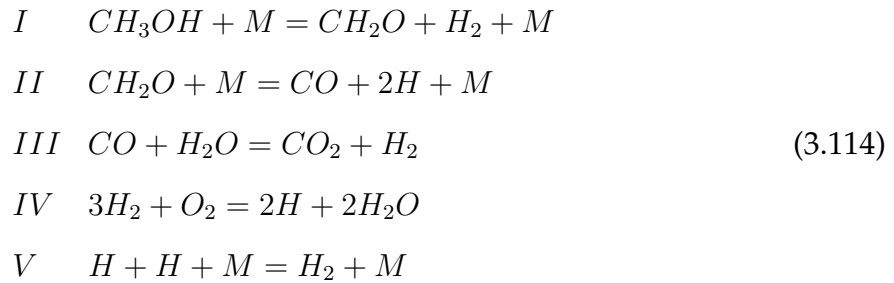


Na análise assintótica, as espécies O_2 , O , OH , HO_2 , H_2O_2 , CH_2OH , CH_3O , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , $HCOOH$, $HCOH$ e HCO são assumidas estar em regime permanente,

levando a 14 equações algébricas entre as taxas de reação w_k . A estequiometria das reações corresponde ao mecanismo



Como o hidrogênio é uma espécie intermediária importante no caminho preferencial para a oxidação do metanol (SEISER et al., 2007), chega-se ao seguinte mecanismo de 5 etapas para o metanol

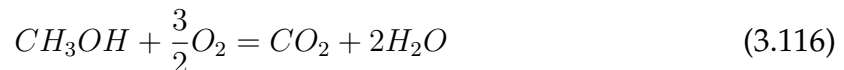


com taxas de reação

$$\begin{aligned}
 w_I &= w_{42} + w_{43} \\
 w_{II} &= w_{109} \\
 w_{III} &= w_{1b} + w_{118} \\
 w_{IV} &= -w_2 + w_4 - w_5 - w_7 - w_9 - w_{14} - w_{15} \\
 w_V &= -w_1 - 3w_2 - w_3 + 3w_4 - 3w_5 - 2w_7 - 3w_9 + w_{11} + w_{17} - 3w_{14} - 3w_{15}
 \end{aligned} \tag{3.115}$$

A análise assintótica para este mecanismo e maiores detalhes encontram-se em (LORENZZETTI et al., 2011c).

O mecanismo de uma única etapa para a oxidação do metanol é dado por



3.2.4 Mecanismo Reduzido para o Etanol

Ainda que o etanol seja atrativo para o uso como uma fonte de energia renovável de baixa poluição, importantes dúvidas permanecem em sua química de combustão.

Apesar da disponibilidade de mecanismos cinéticos químicos detalhados para a combustão do etanol, existem diferenças nas predições destes mecanismos, e a maioria delas não tem sido testada completamente e comparada com dados experimentais. O mecanismo do etanol é um aumento de mecanismos desenvolvidos para a combustão de hidrogênio, monóxido de carbono, metano, etano, etileno, acetileno, propano, propeno, aleno e metanol. Simplificações têm sido alcançadas considerando determinadas temperaturas, pressões, razões de equivalência em sistemas pré-misturados, e taxas de tensão do fluxo potencial em sistemas não pré-misturados ou parcialmente pré-misturados. Estas restrições, por exemplo, impedem a formação de fuligem e chamas a baixas temperaturas (SAXENA; WILLIAMS, 2007).

Saxena e Williams (2007) investigaram a combustão do etanol a partir de um mecanismo cinético químico constituído de 192 etapas elementares entre 36 espécies, aumentado por 53 etapas e 14 espécies adicionais para abordar a formação de óxidos de nitrogênio, e 43 etapas e 7 espécies para abordar a formação de compostos envolvendo três átomos de carbono.

O modelo cinético químico detalhado apresentado por Marinov (1999) foi obtido usando submecanismos de reações desenvolvidos para a oxidação do hidrogênio, do metano, do etileno, do etano e do propano. Este mecanismo reduzido de oxidação do etanol é formado por 56 espécies e 352 reações reversíveis (Tabela A.2). Aplica-se a estratégia de redução apresentada na Subseção 3.2.1, a fim de obter um mecanismo reduzido de 5 etapas para o etanol.

A partir da análise da ordem de magnitude das reações, através do cálculo das velocidades específicas considerando $T = 800 K$, obtém-se o caminho preferencial para a combustão do etanol, apresentado na Figura 3.4.

Aplicando a hipótese de equilíbrio parcial às reações com alta velocidade específica de reação direta e inversa, chega-se às reações 1b, 3, 11, 12, 13, 14, 14b, 73, 126, 132, 208 e 226. Aplicando a hipótese de regime permanente para as espécies C_2H_2 , CH_2 e OH , obtém-se o seguinte mecanismo reduzido de 5 etapas entre 8 espécies para o

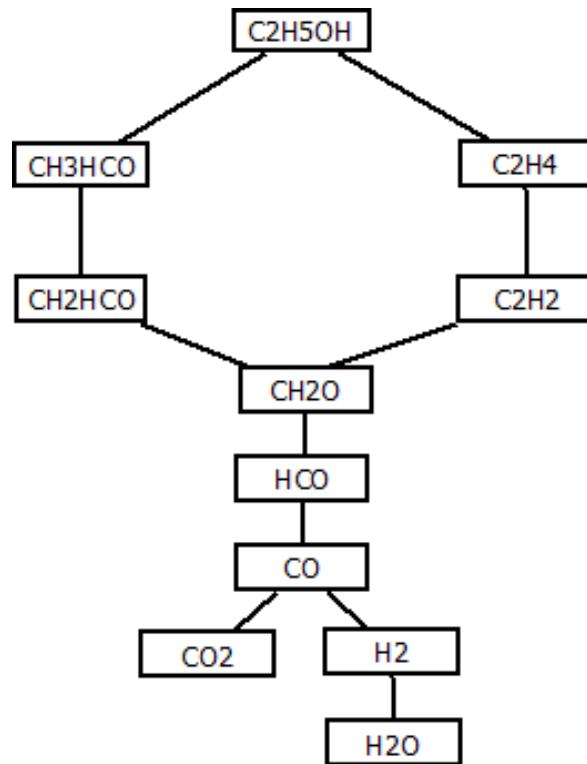
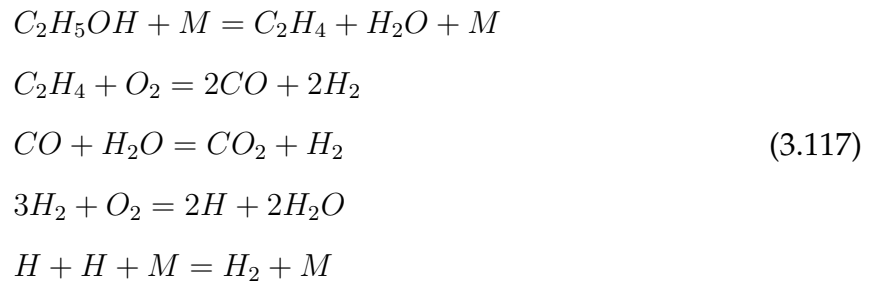
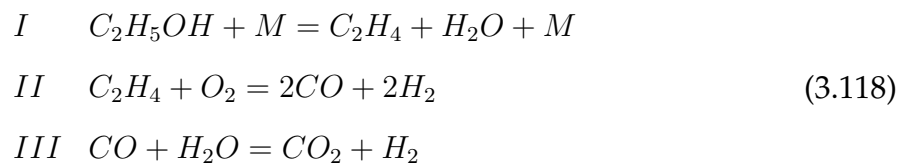


Figura 3.4: Caminho preferencial para a combustão do etanol.

etanol (DE BORTOLI et al., 2010), para chamas a altas temperaturas

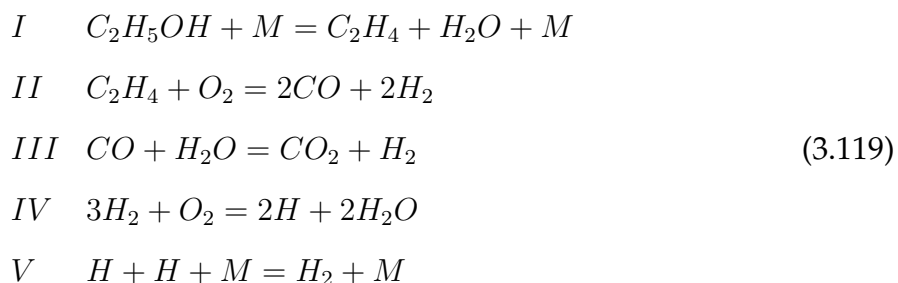


Na análise assintótica, as espécies H , O , OH , CH_4 , CH_3 , CH_2 , CH , $HCOH$, HCO , H_2CCCH_2 , CH_2OH , CH_3OH , CH_3HCO , CH_2O , CH_2CO , C_2H_5 , C_2H_2 , C_2H , C_3H_8 e C_3H_6 são assumidas em regime permanente, levando a equações algébricas entre as taxas de reação w_κ . A estequiometria das reações corresponde ao mecanismo



Como o hidrogênio é uma importante espécie intermediária no caminho prefe-

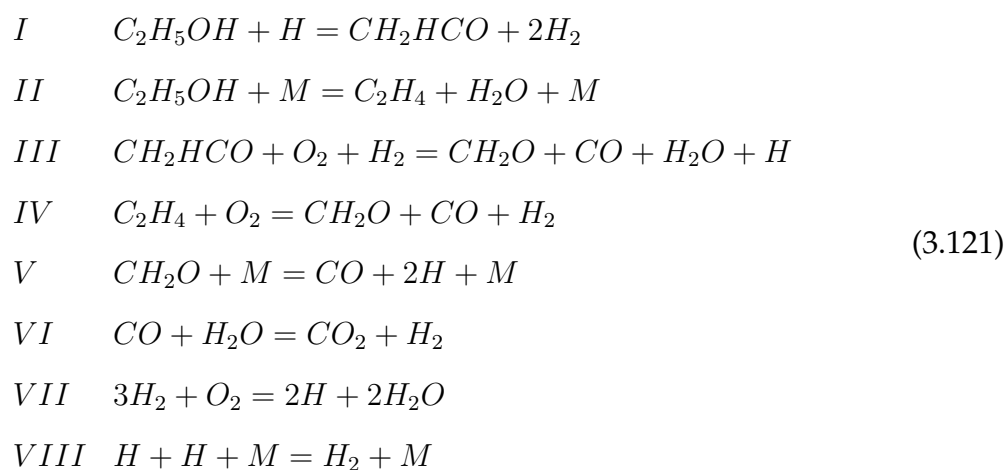
rencial para a oxidação do etanol, chega-se no seguinte mecanismo de 5 etapas para o etanol



com taxas de reação

$$\begin{aligned}
 w_I &= w_{132} \\
 w_{II} &= w_{208} \\
 w_{III} &= w_{1b} \\
 w_{IV} &= -w_2 + w_4 - w_5 - w_7 - w_9 - w_{14} - w_{15} \\
 w_V &= -w_1 - 3w_2 - w_3 + 3w_4 - 3w_5 - 2w_7 - 3w_9 + w_{11} + w_{17} - 3w_{14} - 3w_{15}
 \end{aligned} \tag{3.120}$$

Pode-se ainda obter o seguinte mecanismo de 8 etapas entre 10 espécies para o etanol



com taxas de reação

$$\begin{aligned}
 w_I &= -w_{126} + w_{133} + w_{208} \\
 w_{II} &= w_{126} + w_{132} - w_{208} \\
 w_{III} &= -w_{126} + w_{180} + w_{208} \\
 w_{IV} &= w_{126} \\
 w_V &= w_{109} \\
 w_{VI} &= w_{126} \\
 w_{VII} &= -w_2 + w_4 - w_5 - w_7 - w_9 - w_{14} - w_{15} \\
 w_{VIII} &= -w_1 - 3w_2 - w_3 + 3w_4 - 3w_5 - 2w_7 - 3w_9 + w_{11} + w_{17} - 3w_{14} - 3w_{15}
 \end{aligned} \tag{3.122}$$

Maiores detalhes sobre este mecanismo de 8 etapas para o etanol encontram-se em (ANDREIS et al., 2011).

O mecanismo de uma única etapa para chamas de etanol é dado por



3.3 Procedimento de Solução

Nesta seção descreve-se o procedimento de solução empregado para a solução numérica de uma chama difusiva na forma de jato. Apresenta-se a geometria utilizada, a malha computacional, a condição inicial e as condições de contorno para as variáveis envolvidas, a discretização em diferenças finitas e o método numérico de solução empregado.

3.3.1 Domínio e Malha Computacional

A Figura 3.5 apresenta o esboço do queimador estudado com $d = 0,008 \text{ u.c.}$, $D = 0,01 \text{ u.c.}$, $l = 0,1 \text{ u.c.}$, $h = 0,06 \text{ u.c.}$ e $L = 1 \text{ u.c.}$ ($\text{u.c.} = \text{unidade de comprimento}$).

A solução de um sistema de equações diferenciais pode ser geralmente simplificada através do emprego de uma malha bem construída (MALISKA, 1995). Uma malha

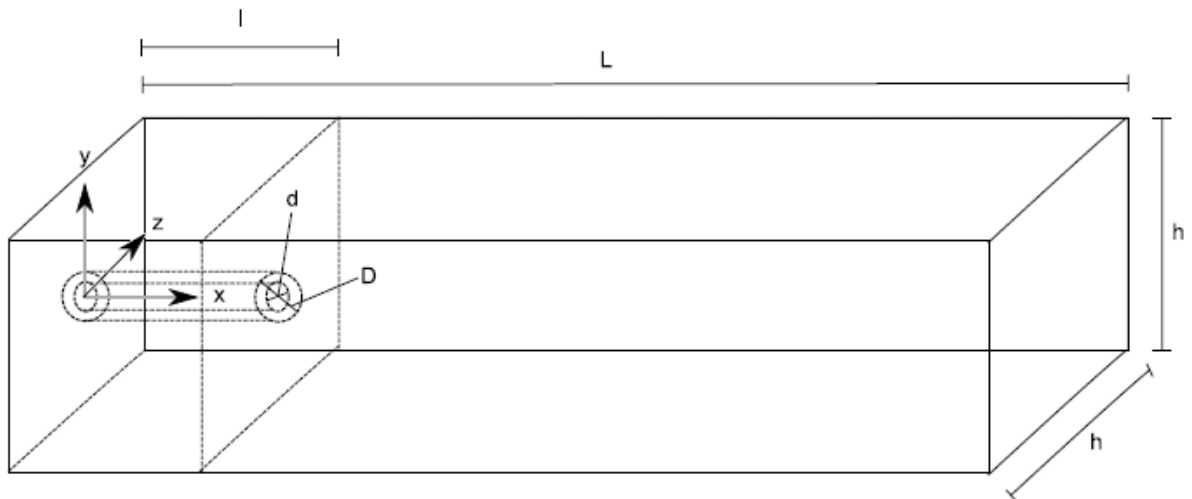


Figura 3.5: Queimador estudado.

do tipo estruturada foi escolhida pois existe uma conexão entre os pontos estabelecida por uma regra e é de fácil implementação computacional. Para o caso bidimensional e tridimensional foi empregada uma malha retangular, sendo ambas mais refinadas na saída do bocal e na linha central do queimador, como mostra a Figura 3.6. Em ambos os casos foi considerado $Re = 3500$.

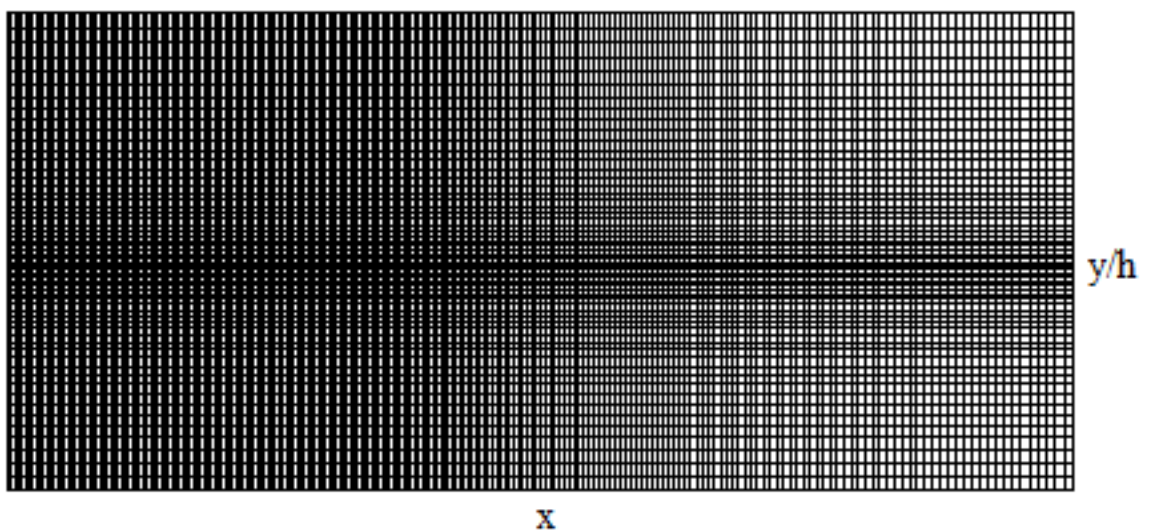


Figura 3.6: Representação bidimensional da malha computacional.

3.3.2 Condição Inicial e Condições de Contorno

O sistema de equações diferenciais obtido requer condições inicial e de contorno para ser resolvido. Para a definição das condições iniciais e de contorno considera-se que o subscrito “*in*” refere-se às condições antes do combustível se misturar com o oxidante e “*P*” refere-se aos produtos da combustão, ρ_{out} a massa específica dentro do bocal e ρ_{in} a massa específica do oxidante. Além disso, o raio é expresso por

$$raio = \sqrt{\left(y - \frac{h}{2}\right)^2 + \left(z - \frac{h}{2}\right)^2}. \quad (3.124)$$

Dessa forma, a condição inicial é dada por

$$p(x, y, z, 0) = p_{in} \quad (3.125)$$

$$Z(x, y, z, 0) = \begin{cases} 1, & \text{se } 0 \leq x \leq l \text{ e } raio \leq d \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.126)$$

$$u(x, y, z, 0) = \begin{cases} 6 \left[u_{in} \left(1 - \left(\frac{raio}{d} \right)^2 \right) \right], & \text{se } raio \leq d \\ 0, & \text{se } 0 \leq x \leq l \text{ e } d \leq raio \leq D \\ 0, 1u_{in}, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.127)$$

$$v(x, y, z, 0) = 0 \quad (3.128)$$

$$w(x, y, z, 0) = 0 \quad (3.129)$$

$$\rho(x, y, z, 0) = \begin{cases} \rho_{out}, & \text{se } 0 \leq x \leq l \text{ e } raio \leq d \\ \rho_{in}, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.130)$$

$$T(x, y, z, 0) = T_{\infty} \quad (3.131)$$

$$Y_F(x, y, z, 0) = \begin{cases} Y_{F,u} = 1, & \text{se } 0 \leq x \leq l \text{ e } raio \leq d \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.132)$$

$$Y_{O_2}(x, y, z, 0) = \begin{cases} Y_{O_2,1} = 0, & \text{se } 0 \leq x \leq l \text{ e } raio \leq D \\ Y_{O_2,u}, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.133)$$

$$Y_P(x, y, z, 0) = 0 \quad (3.134)$$

Adota-se aqui as condições de contorno de *Dirichlet* onde a variável é fornecida na fronteira, e de *Neumann* onde o fluxo da variável (derivada) é fornecido. As condições de contorno são, então, dadas por

- para $0 < x \leq l$ e $d < \text{raio} \leq D$

$$p(x, y, z, t) = p_{in} \quad (3.135)$$

$$Z(x, y, z, t) = 0 \quad (3.136)$$

$$u(x, y, z, t) = v(x, y, z, t) = w(x, y, z, t) = 0 \quad (3.137)$$

$$\rho(x, y, z, t) = \rho_{in} \quad (3.138)$$

$$Y_F(x, y, z, t) = Y_{O_2}(x, y, z, t) = Y_P(x, y, z, t) = 0 \quad (3.139)$$

- para $0 < x \leq l$ e $\text{raio} \leq d$

$$p(x, y, z, t) = p_{in} \quad (3.140)$$

$$Z(x, y, z, t) = 1 \quad (3.141)$$

$$u(x, y, z, t) = 6 \left[u_{in} \left(1 - \left(\frac{\text{raio}}{d} \right)^2 \right) \right] \quad (3.142)$$

$$v(x, y, z, t) = w(x, y, z, t) = 0 \quad (3.143)$$

$$\rho(x, y, z, t) = \rho_{out} \quad (3.144)$$

$$Y_F(x, y, z, t) = Y_{F,u} = 1 \quad (3.145)$$

$$Y_{O_2}(x, y, z, t) = Y_P(x, y, z, t) = 0 \quad (3.146)$$

- para $(0, y, z, t)$

$$p(0, y, z, t) = p_{in}, \quad \text{se } d < \text{raio} < D \quad (3.147)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_{(0,y,z,t)} = 0, \quad \text{se } \text{raio} \leq d \text{ e } D \leq \text{raio} \quad (3.148)$$

$$Z(0, y, z, t) = \begin{cases} 1, & \text{se } \text{raio} \leq d \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.149)$$

$$u(0, y, z, t) = \begin{cases} 6 \left[u_{in} \left(1 - \left(\frac{\text{raio}}{d} \right)^2 \right) \right], & \text{se } \text{raio} \leq d \\ 0, & \text{se } d < \text{raio} < D \\ 0, 1u_{in}, & \text{se } D \leq \text{raio} \end{cases} \quad (3.150)$$

$$v(0, y, z, t) = w(0, y, z, t) = 0 \quad (3.151)$$

$$\rho(0, y, z, t) = \begin{cases} \rho_{out}, & \text{se } \text{raio} \leq d \\ \rho_{in}, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.152)$$

$$Y_F(0, y, z, t) = \begin{cases} Y_{F,u} = 1, & \text{se } \text{raio} \leq d \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.153)$$

$$Y_{O_2}(0, y, z, t) = \begin{cases} Y_{O_2,1} = 0, & \text{se } \text{raio} \leq D \\ Y_{O_2,u}, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (3.154)$$

$$Y_P(0, y, z, t) = 0 \quad (3.155)$$

- para (L, y, z, t)

$$p(L, y, z, t) = p_{in} \quad (3.156)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_{(L,y,z,t)} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial x}\right)_{(L,y,z,t)} = 0 \quad (3.157)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{(L,y,z,t)} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_{(L,y,z,t)} = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_{(L,y,z,t)} = 0 \quad (3.158)$$

$$\left(\frac{\partial Y_F}{\partial x}\right)_{(L,y,z,t)} = \left(\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial x}\right)_{(L,y,z,t)} = \left(\frac{\partial Y_P}{\partial x}\right)_{(L,y,z,t)} = 0 \quad (3.159)$$

- para $(x, 0, z, t)$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_{(x,0,z,t)} = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_{(x,0,z,t)} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial y}\right)_{(x,0,z,t)} = 0 \quad (3.160)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{(x,0,z,t)} = \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_{(x,0,z,t)} = \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_{(x,0,z,t)} = 0 \quad (3.161)$$

$$\left(\frac{\partial Y_F}{\partial y}\right)_{(x,0,z,t)} = \left(\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial y}\right)_{(x,0,z,t)} = \left(\frac{\partial Y_P}{\partial y}\right)_{(x,0,z,t)} = 0 \quad (3.162)$$

- para (x, h, z, t)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial y}\right)_{(x,h,z,t)} = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_{(x,h,z,t)} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial y}\right)_{(x,h,z,t)} = 0 \quad (3.163)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_{(x,h,z,t)} = \left(\frac{\partial v}{\partial y}\right)_{(x,h,z,t)} = \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_{(x,h,z,t)} = 0 \quad (3.164)$$

$$\left(\frac{\partial Y_F}{\partial y}\right)_{(x,h,z,t)} = \left(\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial y}\right)_{(x,h,z,t)} = \left(\frac{\partial Y_P}{\partial y}\right)_{(x,h,z,t)} = 0 \quad (3.165)$$

- para $(x, y, 0, t)$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_{(x,y,0,t)} = \left(\frac{\partial Z}{\partial z}\right)_{(x,y,0,t)} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)_{(x,y,0,t)} = 0 \quad (3.166)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{(x,y,0,t)} = \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_{(x,y,0,t)} = \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_{(x,y,0,t)} = 0 \quad (3.167)$$

$$\left(\frac{\partial Y_F}{\partial z}\right)_{(x,y,0,t)} = \left(\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial z}\right)_{(x,y,0,t)} = \left(\frac{\partial Y_P}{\partial z}\right)_{(x,y,0,t)} = 0 \quad (3.168)$$

- para (x, y, h, t)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_{(x,y,h,t)} = \left(\frac{\partial Z}{\partial z}\right)_{(x,y,h,t)} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)_{(x,y,h,t)} = 0 \quad (3.169)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{(x,y,h,t)} = \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_{(x,y,h,t)} = \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_{(x,y,h,t)} = 0 \quad (3.170)$$

$$\left(\frac{\partial Y_F}{\partial z}\right)_{(x,y,h,t)} = \left(\frac{\partial Y_{O_2}}{\partial z}\right)_{(x,y,h,t)} = \left(\frac{\partial Y_P}{\partial z}\right)_{(x,y,h,t)} = 0 \quad (3.171)$$

3.3.3 Discretização das Equações

O método de diferenças finitas é um método numérico aplicado à resolução de equações diferenciais parciais que se baseia na aproximação das derivadas através de funções incógnitas. Além disso, é de fácil implementação e produz resultados satisfatórios para problemas de combustão. Para a discretização das equações governantes obtidas anteriormente, utiliza-se um esquema de diferenças finitas para frente nas derivadas temporais,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{(i,j,k,t+1)} = \frac{f_{(i,j,k,t+1)} - f_{(i,j,k,t)}}{\Delta t} + O(\Delta t), \quad (3.172)$$

e um esquema de diferenças finitas centrais para as derivadas espaciais de primeira ordem nas direções x , y e z ,

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{(i,j,k,t)} = \frac{f_{(i+1,j,k,t)} - f_{(i-1,j,k,t)}}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2) \quad (3.173)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{(i,j,k,t)} = \frac{f_{(i,j+1,k,t)} - f_{(i,j-1,k,t)}}{2\Delta y} + O((\Delta y)^2) \quad (3.174)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{(i,j,k,t)} = \frac{f_{(i,j,k+1,t)} - f_{(i,j,k-1,t)}}{2\Delta z} + O((\Delta z)^2) \quad (3.175)$$

Como a derivada de primeira ordem na direção x da fração de mistura apresenta grandes variações, utiliza-se um limitador de fluxo, garantindo que a variação total da fração de mistura não cresça na direção progressiva do tempo. A ideia dos limitadores de fluxo é limitar as derivadas espaciais a valores realísticos. Os limitadores de fluxo são usados em esquemas de alta resolução, evitando oscilações espúrias que ocorrem

em esquemas de alta ordem devido a choques, descontinuidades ou mudanças bruscas na solução, e entram em funcionamento apenas quando as descontinuidades estão presentes. Aplica-se, então, um esquema de diferenças finitas TVD (*Total Variation Diminishing*) (HARTEN, 1997; GOTTLIEB; SHU, 1998) à derivada de primeira ordem na direção x , aproximando esta derivada como

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{(i,j,k,t)} \sim f_{(i,j,k,t)}^{low} - \phi(r_i) \left[f_{(i,j,k,t)}^{low} - f_{(i,j,k,t)}^{high} \right], \quad (3.176)$$

onde

$$f_{(i,j,k,t)}^{low} = \frac{f_{(i,j,k,t)} - f_{(i-1,j,k,t)}}{\Delta x} + O(\Delta x) \quad (3.177)$$

$$f_{(i,j,k,t)}^{high} = \frac{f_{(i+1,j,k,t)} - f_{(i-1,j,k,t)}}{2\Delta x} + O((\Delta x)^2) \quad (3.178)$$

e o limitador de fluxo ϕ é definido como (LEER, 1974)

$$\phi(r_i) = \frac{r_i + |r_i|}{1 + r_i}, \quad (3.179)$$

com

$$r_i = \frac{f_{(i,j,k,t)} - f_{(i-1,j,k,t)}}{f_{(i+1,j,k,t)} - f_{(i,j,k,t)}}, \quad \lim_{r_i \rightarrow \infty} \phi(r_i) = 2. \quad (3.180)$$

A aproximação dada em (3.176) é de segunda ordem, sendo de primeira ordem apenas nas regiões de choque ou descontinuidades.

As derivadas espaciais de segunda ordem são aproximadas em diferenças centrais como

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{(i,j,k,t)} = \frac{f_{(i+1,j,k,t)} - 2f_{(i,j,k,t)} + f_{(i-1,j,k,t)}}{(\Delta x)^2} + O((\Delta x)^2) \quad (3.181)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{(i,j,k,t)} = \frac{f_{(i,j+1,k,t)} - 2f_{(i,j,k,t)} + f_{(i,j-1,k,t)}}{(\Delta y)^2} + O((\Delta y)^2) \quad (3.182)$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_{(i,j,k,t)} = \frac{f_{(i,j,k+1,t)} - 2f_{(i,j,k,t)} + f_{(i,j,k-1,t)}}{(\Delta z)^2} + O((\Delta z)^2) \quad (3.183)$$

Nestas aproximações (ver Figura 3.7),

$$\Delta x = \frac{x_{i+1} - x_{i-1}}{2}, \quad \Delta y = \frac{y_{j+1} - y_{j-1}}{2}, \quad \Delta z = \frac{z_{k+1} - z_{k-1}}{2}. \quad (3.184)$$

A seguir, apresenta-se o método de solução utilizado para a resolução das equações aproximadas.

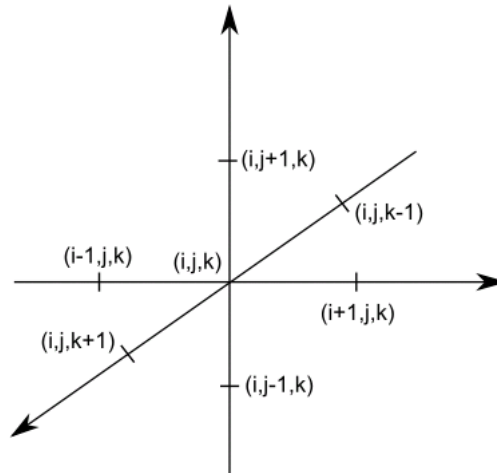


Figura 3.7: Representação de um elemento da malha cartesiana tridimensional: ponto (i, j, k) e seus vizinhos.

3.3.4 Métodos de Solução para as Equações Aproximadas

Inúmeros são os métodos de solução que podem ser empregados para resolver as equações dos problemas de escoamento, tendo cada um suas vantagens e desvantagens. No problema proposto, empregou-se inicialmente o método de *Gauss-Seidel*, ou também conhecido como método dos deslocamentos sucessivos, que é um método semi-implícito geralmente utilizado em sistemas de equações de médio porte (DE BORTOLI, 2000). Este método é semi-implícito, extremamente simples e converge sob a condição de diagonal dominância da matriz dos coeficientes, ou seja,

$$|a_{ii}| > \sum_{j=1, j \neq i}^n |a_{ij}|. \quad (3.185)$$

Para a solução do sistema

$$Ax = b, \quad \text{ou} \quad \sum_{j=1}^n a_{ij}x_j = b_i, \quad (3.186)$$

calcula-se $x^{(k+1)}$ com os valores já conhecidos nesta iteração. Assume-se $A = D + L + U$, onde D é a matriz diagonal principal de A , L a triangular inferior e U a triangular superior. Dessa forma,

$$x_{GS}^{(k+1)} = -D^{-1}(Lx^{(k+1)} + Ux^{(k)}) + D^{-1}b. \quad (3.187)$$

Uma técnica de sub-relaxação do tipo SUR pode ser utilizada para acelerar a convergência de um procedimento iterativo de solução de problemas elípticos oscilatórios. Aplica-se uma correção para os valores calculados para cada passo, conforme

$$u_j^{k+1} = u_j^k + w(u_{GS}^{k+1} - u_j^k), \quad (3.188)$$

onde $0 < w < 1$.

Para problemas parabólicos e hiperbólicos utiliza-se sobre-relaxação ($1 < w < 2$). Uma boa escolha do valor de w pode reduzir o esforço computacional em aproximadamente 30 vezes (DE BORTOLI, 2000). Para o problema proposto, utilizou-se uma sub-relaxação com $w = 0,97$ no cálculo da pressão.

As simulações finais foram realizadas empregando o método de *Runge-Kutta* simplificado. O método de *Runge-Kutta* é caracterizado pelo pequeno número de operações necessárias. Esse método é empregado pois os seus coeficientes podem ser selecionados de forma a obter soluções de alta precisão (temporal), otimizando as características de amortecimento do erro da solução. Mais de dois estágios são empregados com a finalidade de estender a região de estabilidade. O método de *Runge-Kutta* clássico contém 4 estágios, porém este esquema conduz a problemas de falta de espaço em memória. Portanto, optou-se na utilização de um esquema de *Runge-Kutta* simplificado que requer menos memória computacional (DE BORTOLI, 2000). Este esquema é dado por

$$\begin{aligned} \vec{W}_{i,j,k}^{(0)} &= \vec{W}_{i,j,k}^{(n)} \\ \vec{W}_{i,j,k}^{(r)} &= \vec{W}_{i,j,k}^{(0)} - \frac{\alpha_r \Delta t}{V_{i,j,k}} \vec{R}_{i,j,k}^{(r-1)} \\ \vec{W}_{i,j,k}^{(n+1)} &= \vec{W}_{i,j,k}^{(3)} \end{aligned} \quad (3.189)$$

onde $V_{i,j,k}$ é o volume da célula, $r = 1, 2, 3$ é o número de estágios e os coeficientes α_r são dados por $\alpha_1 = 1/2$, $\alpha_2 = 1/2$ e $\alpha_3 = 1$. Para baixo número de *Mach* a condição *Courant Friedrich-Lewy* (*CFL*) é adotada, resultando em $\Delta t = CFL \frac{V_{i,j,k}}{\lambda^i + \lambda^j + \lambda^k}$, onde λ^i é a razão espectral da matriz Jacobiana relacionada à direção \vec{i} , e de maneira similar para λ nas outras direções; *CFL* é da ordem de 2 para o *Runge-Kutta* de três estágios.

A seguir, apresentam-se os resultados numéricos obtidos para o emprego da formulação apresentada neste capítulo para chamas difusivas de metano, metanol e etanol.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados numéricos obtidos com o modelo descrito no Capítulo 3 para o metano, o metanol e o etanol. O código computacional desenvolvido foi inicialmente utilizado na situação descrita na Seção 4.1, a fim de validar a metodologia. Posteriormente, este código computacional foi aprimorado e adequado ao problema descrito na Seção 3.3.

4.1 Validação da Metodologia

Para a simulação da combustão de fluxos de interesse a técnica LES parece ser uma boa alternativa, e esta técnica é utilizada na obtenção dos resultados apresentados a seguir. Como a viscosidade molecular é relativamente baixa, o amortecimento vem a partir do modelo submalha. A aplicação da técnica LES apresenta alguma dificuldade próxima às paredes, mas a combustão ocorre normalmente longe destas (VEYNANTE, 2006).

A chama na forma de jato foi escolhida, pois esta é uma representante da classe de chamas não pré-misturadas. Para a validação da metodologia proposta na Seção 3.1, para o caso do metano, utilizam-se resultados experimentais bem definidos e documentados (BARLOW; FRANK, 2003). Para construir um queimador podemos cercar um jato de combustível gasoso de alta velocidade com uma chama estabilizadora (*pilot*) de baixa velocidade (LEWIS; VON ELBE, 1961). Entre as chamas com estabilizador na forma piloto, observa-se que a chama Sandia D é preferida (PITSCH; STEINER, 2000; BARLOW;

FRANK, 2003; SCHNEIDER et al., 2003; SHEIKHI et al., 2005) quando se fazem comparações, pois um número de *Reynolds* alto é desejado para a validação do modelo. A chama Sandia D é uma chama não confinada, composta por um jato principal com uma mistura de 25% de metano e 75% de ar. Este jato é circundado por ar, e a chama é estabilizada por um *pilot*, conforme Figura 4.1 (esquerda).

A Figura 4.1 (direita) mostra o queimador utilizado para a validação do modelo, formado por um duto com diâmetro D_e e comprimento L . O tubo cilíndrico que injeta combustível possui diâmetro $d = 7,2\text{ mm}$ e o tubo do *pilot* tem diâmetro $D = 18,2\text{ mm}$. Para este caso, o número de *Reynolds* vale 22400, e o número de pontos da malha foi tomado como $199 \times 51 \times 51$ para a chama D nas direções (x, y, z) , respectivamente, onde x corresponde à direção axial.

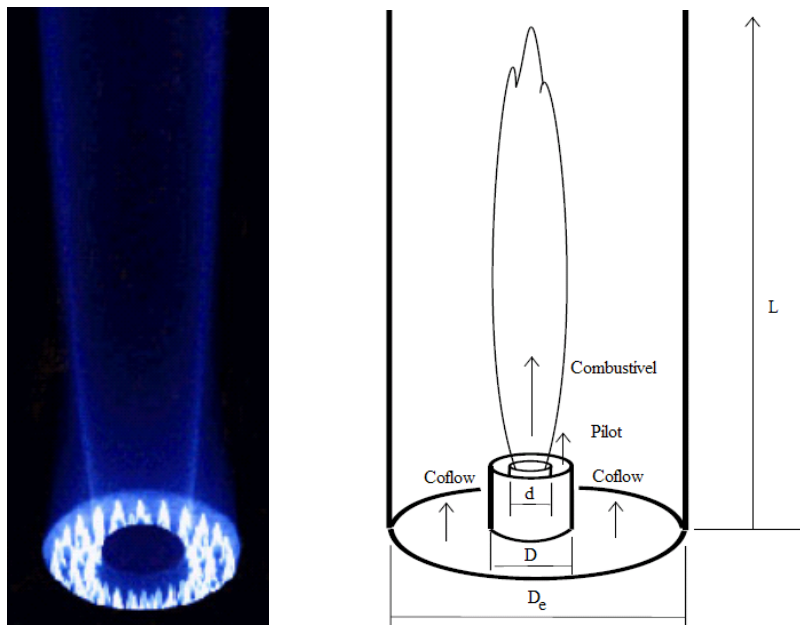


Figura 4.1: Chama Sandia D e esquema de seu queimador.

A Figura 4.2 (esquerda) mostra a comparação entre o perfil da fração de mistura instantânea experimental (“exp”) e numérica (“num”) ao longo da linha central do queimador. A fração de mistura mede a mistura de reagentes e está principalmente relacionada com os movimentos de grandes escalas do fluxo. A solução mostra o comportamento decrescente axial da fração de mistura. O resultado numérico para a velocidade ao longo da linha central do queimador é mostrado na Figura 4.2 (direita)

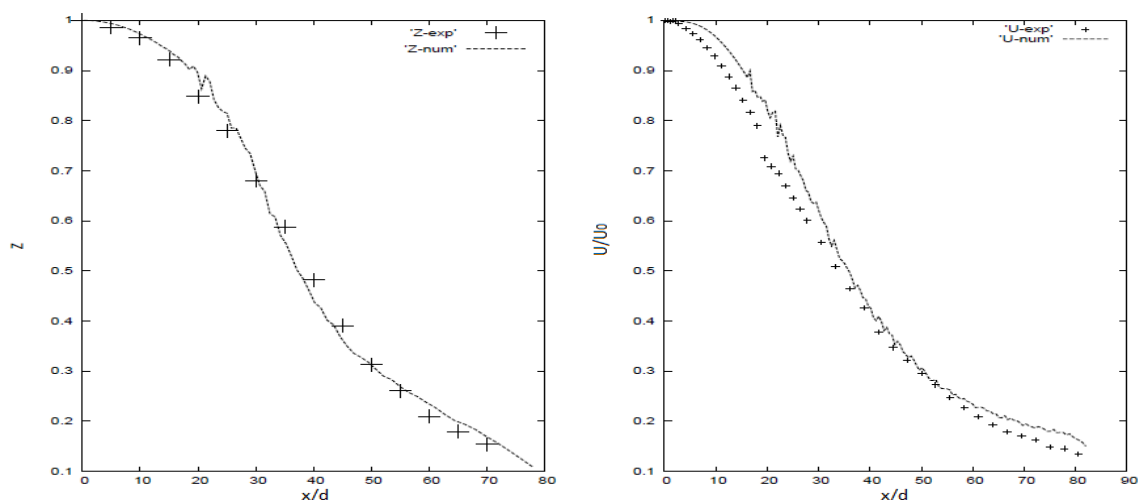


Figura 4.2: Comparação dos resultados numéricos com dados experimentais (BARLOW; FRANK, 2003) para a fração de mistura (esquerda) e perfil de velocidade (direita) ao longo da linha central do queimador para chamas de metano.

e observa-se um razoável acordo com os dados experimentais. Para evitar falsas oscilações na vizinhança de altos gradientes, principalmente próximas à saída do jato, o esquema TVD foi aplicado para a advecção de Z .

A Figura 4.3 apresenta a comparação para a temperatura (esquerda) e a fração mássica do combustível CH_4 (direita) ao longo da linha central do queimador. Os resultados numéricos concordam com os experimentais, mas a temperatura é superestimada principalmente em $x/d = 40$. A fração mássica do combustível CH_4 apresenta boa concordância com os dados experimentais.

A Figura 4.4 mostra as frações mássicas de CO_2 (esquerda) e de H_2O (direita) ao longo da linha central do queimador. A fração mássica do dióxido de carbono foi razoavelmente bem estimada, enquanto o valor máximo de vapor de água foi subestimado. Afastado da linha central, o campo de fluxo é mais suave com pequenos gradientes e, conseqüentemente, baixas flutuações. A Figura 4.5 mostra a fração mássica para o CO ao longo da linha central do queimador (esquerda) e no espaço da fração de mistura (direita). O valor máximo do monóxido de carbono foi subestimado.

Os resultados em LES, para a chama Sandia D, estão de acordo com os dados experimentais encontrados na literatura. A formulação para baixo número de $Mach$, com a relaxação da massa específica, colabora na obtenção de bons resultados. Observa-se

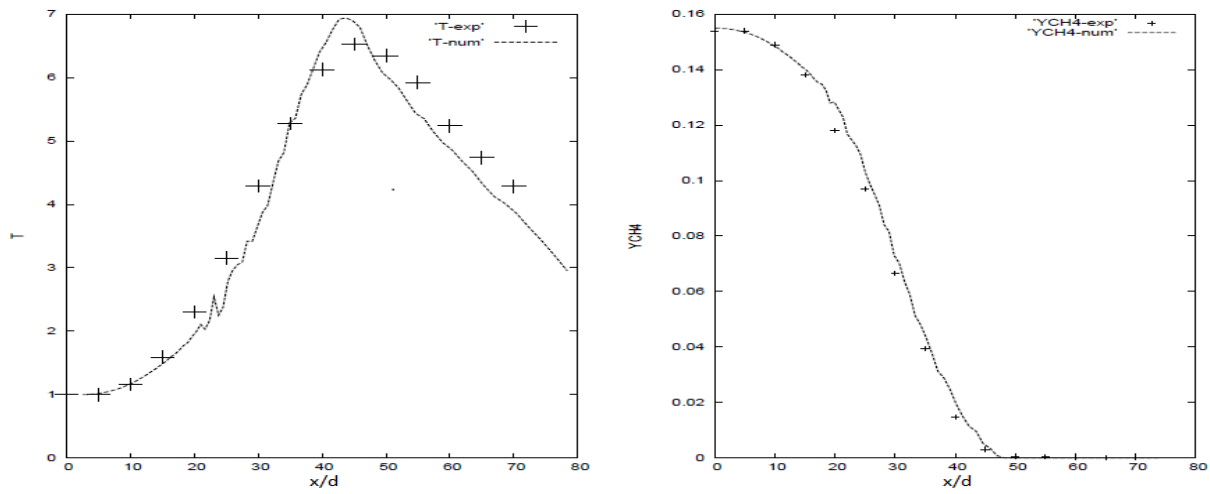


Figura 4.3: Comparação dos resultados numéricos com dados experimentais (BARLOW; FRANK, 2003) para a temperatura (esquerda) e fração mássica do combustível CH_4 (direita) ao longo da linha central do queimador para chamas de metano.

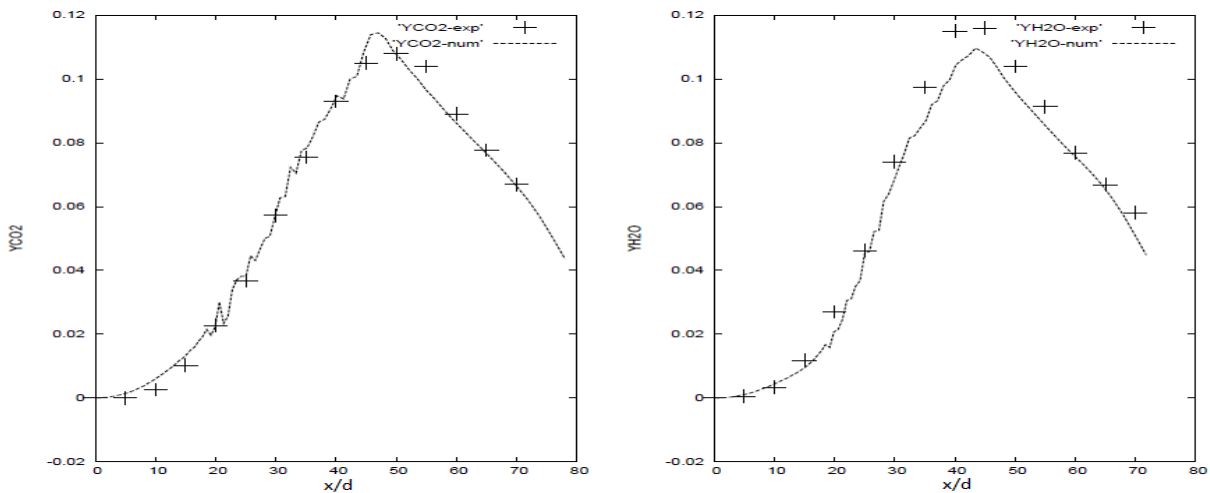


Figura 4.4: Comparação dos resultados numéricos para as frações mássicas de CO_2 (esquerda) e H_2O (direita) ao longo da linha central do queimador com dados experimentais (BARLOW; FRANK, 2003) para chamas de metano.

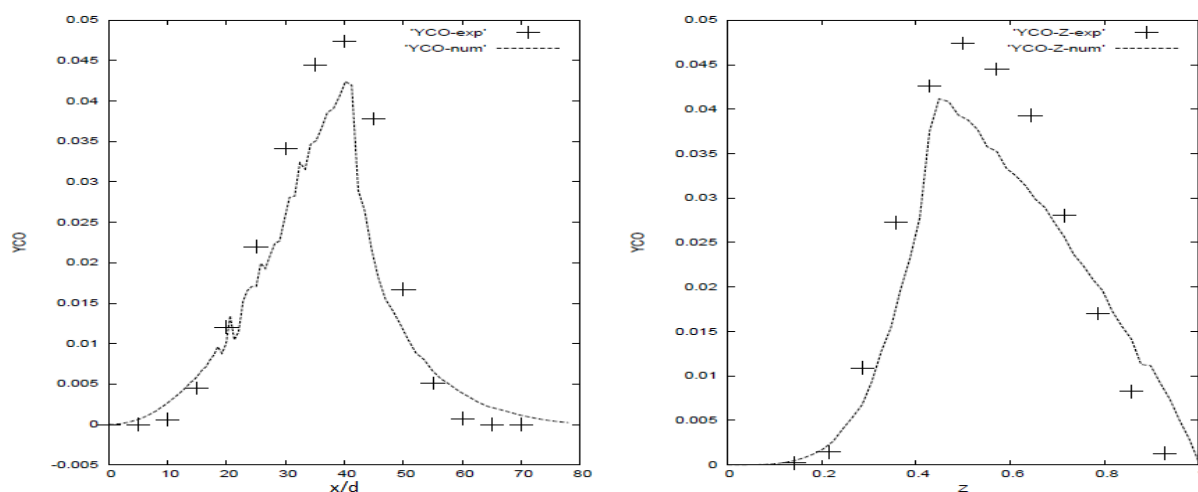


Figura 4.5: Comparação dos resultados numéricos com dados experimentais (BARLOW; FRANK, 2003) para a fração mássica do CO ao longo da linha central do queimador (esquerda) e no espaço da fração de mistura (direita) para chamas de metano.

que as equações na forma *flamelet* representam adequadamente chamas difusivas para alto número de *Damköhler* ($> 10^2$). Estes resultados encontram-se em (LORENZZETTI et al., 2011a).

Depois da obtenção destes resultados para a chama Sandia D, o código computacional foi adequado ao problema descrito na Seção 3.3, conforme geometria apresentada por Gokarn et al. (2006).

A Figura 4.6 mostra os resultados numéricos obtidos para as frações mássicas dos principais produtos de combustão do metanol, H_2O , CO_2 e CO , no espaço da fração de mistura para a geometria descrita na Subseção 3.3.1, com valores $Y_{F,u} = 1$, $Y_{O_2,1} = 0$ e $Y_{O_2,u} = 0,232$. A condição estequiométrica ocorre em $Z \sim 0,14$. Yalamanchili et al. (2005) utilizaram também um mecanismo reduzido de 5 etapas para o metanol, e obtiveram como valores máximos das frações mássicas aproximadamente 0,14 para o H_2O , 0,12 para o CO_2 e 0,04 para o CO , o que está de acordo com os resultados numéricos obtidos neste trabalho.

Na Figura 4.7 apresenta-se os resultados numéricos obtidos para as frações mássicas do H_2O , CO_2 e CO , para chamas de etanol, no espaço da fração de mistura para a geometria descrita na Subseção 3.3.1, com valores $Y_{F,u} = 1$, $Y_{O_2,1} = 0$ e $Y_{O_2,u} = 0,232$. A condição estequiométrica ocorre em $Z \sim 0,13$. Os valores experimentais apresenta-

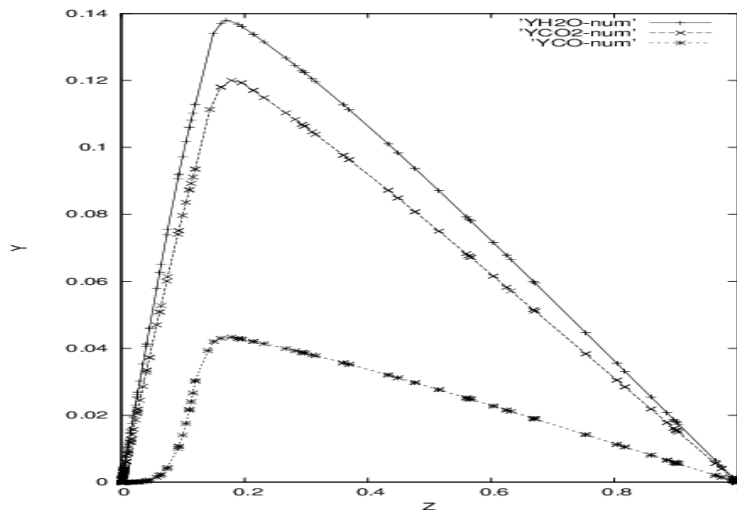


Figura 4.6: Resultados numéricos para as frações mássicas de H_2O , CO_2 e CO no espaço da fração de mistura para chamas de metanol.

dos por Saxena e Williams (2007) são dados no eixo central da chama e, pela mudança de geometria, os resultados numéricos apresentados aqui estão no espaço da fração de mistura. Desta forma, utilizou-se os valores máximos das frações mássicas para comparação. Segundo Saxena e Williams (2007), os valores máximos para as frações mássicas do H_2O , CO_2 e CO são aproximadamente 0,14, 0,09 e 0,04, respectivamente. É esperado que os valores obtidos numericamente sejam ligeiramente superiores aos resultados experimentais, em função do número reduzido de reações utilizadas.

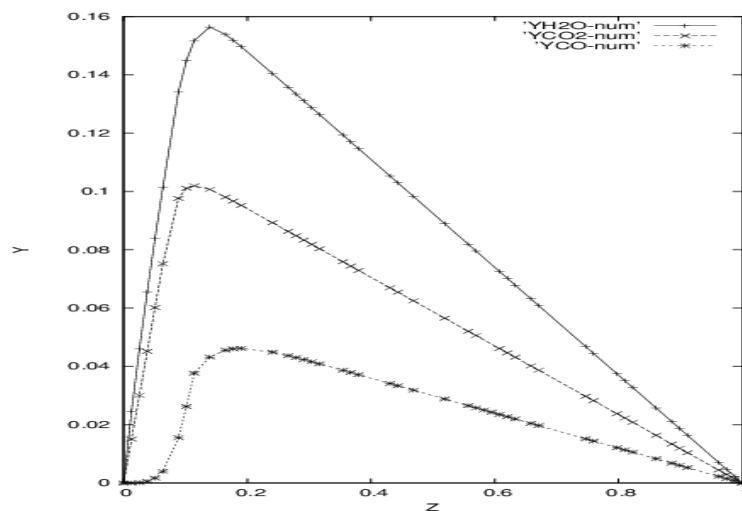


Figura 4.7: Resultados numéricos para as frações mássicas de H_2O , CO_2 e CO no espaço da fração de mistura para chamas de etanol.

4.2 Resultados Numéricos

Apresentam-se, a seguir, os resultados numéricos obtidos para a solução das equações bi e tridimensionais apresentadas na Seção 3.1, com condição inicial e condições de contorno descritas na Subseção 3.3.2, para chamas de metano (fase gasosa, casos bidimensional e tridimensional), metanol e etanol (mudança da fase líquida para a fase gasosa, caso tridimensional). O procedimento de solução das equações segue conforme apresentado na Seção 3.3.

4.2.1 Resultados Bidimensionais para Chamas de Metano

No caso bidimensional, para uma chama de metano, usa-se uma malha retangular de 1024×127 células, conforme descrito na Subseção 3.3.1, e $Re = 3500$. Os trabalhos de Gokarn et al. (2006) e Teleaga e Seaid (2008) apresentam resultados qualitativamente similares aos obtidos neste trabalho.

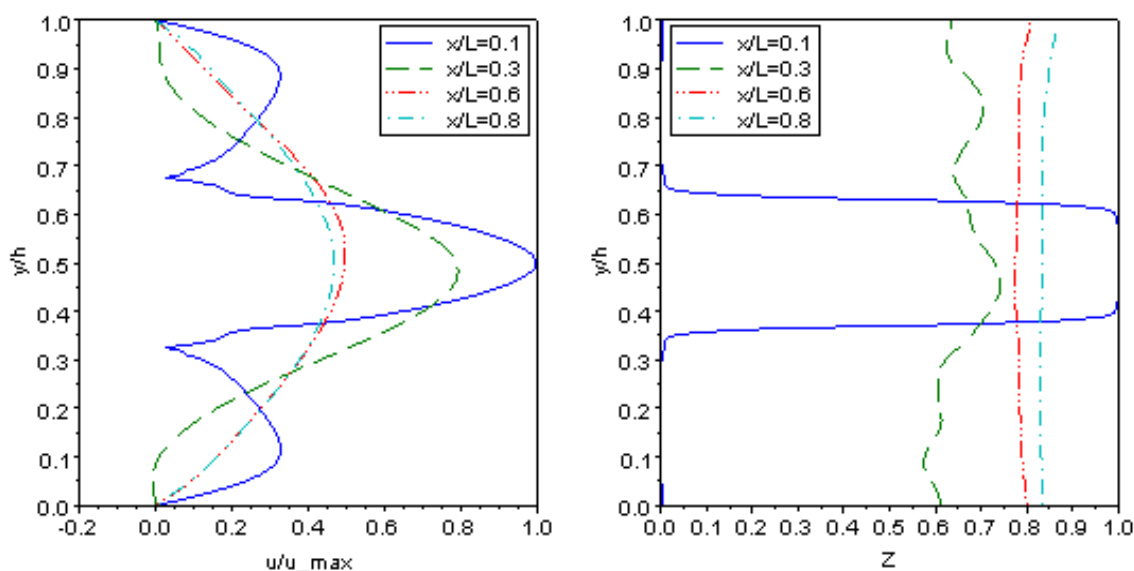


Figura 4.8: Velocidade média normalizada (esquerda) e fração de mistura (direita) para uma chama de metano (caso bidimensional).

A Figura 4.8 mostra os valores da velocidade média (esquerda) e da fração de mistura média (direita) em diferentes localizações ($x/L = 0, 1; 0, 3; 0, 6; 0, 8$). A veloci-

dade média possui um caráter parabólico na saída do jato, com valor nulo nas paredes, conforme imposto pelas condições de contorno. Seu valor decresce com o afastamento do bocal. Quanto maior a velocidade do jato principal, mais desenvolvido é o perfil de velocidade média. Isto ocorre devido aos gradientes de velocidade entre o jato central e a entrada de oxidante, o que aumenta a mistura (GOKARN et al., 2006).

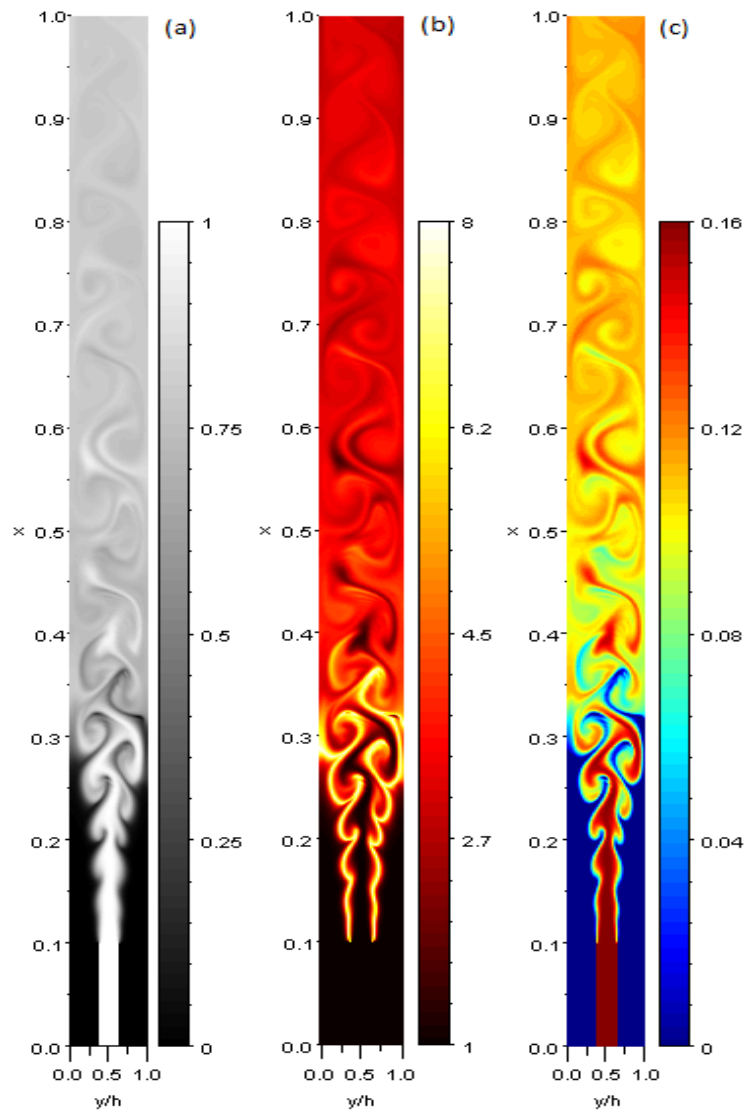


Figura 4.9: Fração de mistura (a), temperatura (b) e fração mássica do metano (c) no instante de 1 s (1024×127 células).

A Figura 4.9 mostra o mapeamento instantâneo da fração de mistura, da temperatura e da fração mássica do CH_4 para 1, 0 s. As simulações transientes da camada de mistura são mostradas para uma seção longitudinal do queimador. O processo de

reação e de mistura é controlado por grandes estruturas turbulentas originadas por instabilidades na fase inicial de desenvolvimento do jato. A intermitência no jato é causada pela ação de grandes vórtices turbulentos, produzindo entrada de ar no jato vindo da vizinhança. Os gráficos mostram que o fluido é arrastado por correntes variando de rápidas a lentas. Verifica-se a clara captura da evolução da camada de mistura e os mecanismos de entrada e mistura. O fluxo no jato de entrada é simétrico e, após a saída do bocal injetor, eventualmente os efeitos das paredes quebram os padrões de mistura simétrica (GOKARN et al., 2006).

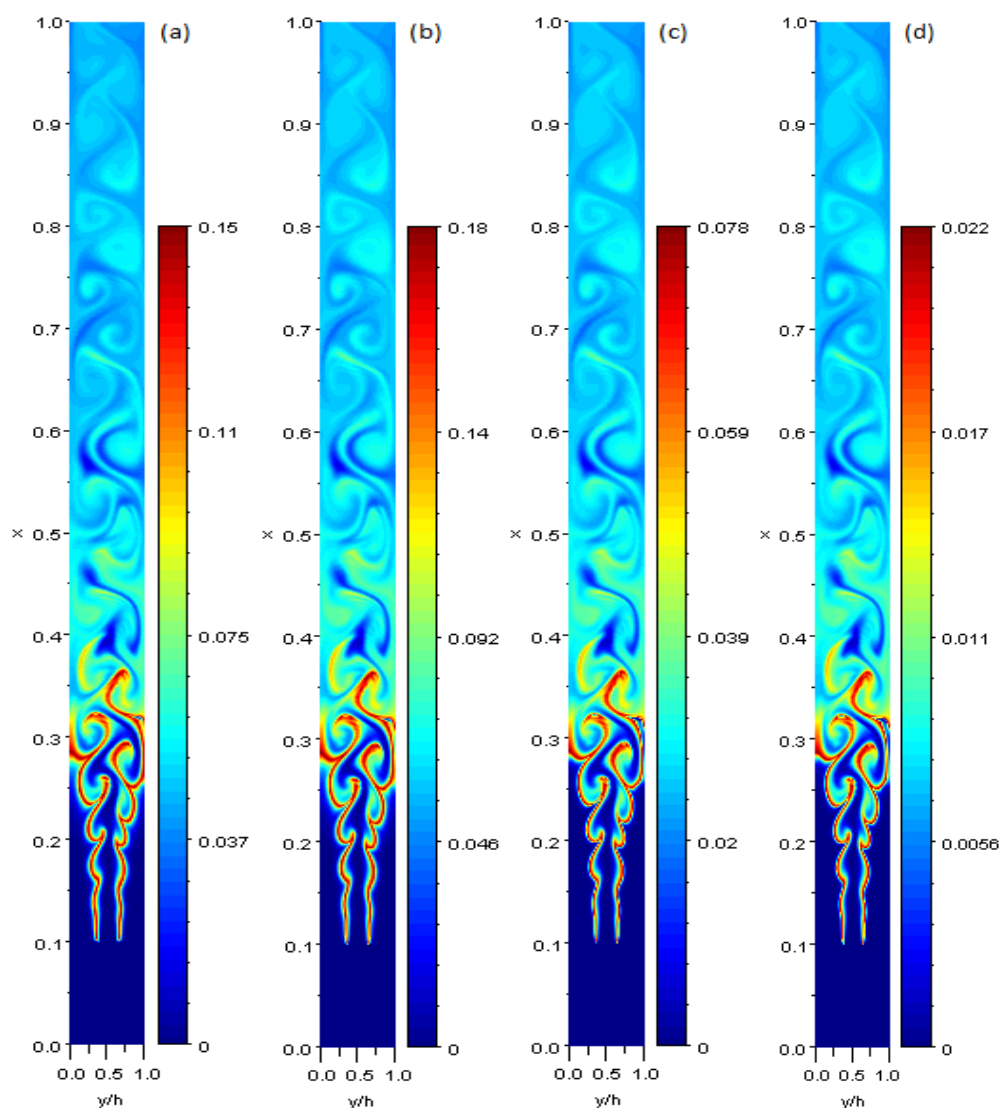


Figura 4.10: Frações mássicas instantâneas (1 s) dos principais produtos de combustão para uma chama de metano (caso bidimensional): (a) CO_2 , (b) H_2O , (c) CO e (d) H_2 .

Os resultados numéricos para a temperatura estão de acordo com as expectativas, uma vez que o modelo *flamelet* assume que a queima ocorre em uma fina camada da chama, onde observa-se, portanto, alta temperatura. Na escala indicada na Figura 4.9 para a temperatura, 1 representa a temperatura ambiente e 8 representa a temperatura máxima. A temperatura adiabática de chama para o metano é de aproximadamente 2050 K . A maior concentração de combustível está localizada na saída do bocal, e esta decresce ao longo do queimador.

Os resultados obtidos para as frações mássicas dos produtos para o mecanismo de quatro etapas proposto na Subseção 3.2.2 são apresentados na Figura 4.10. Observa-se que os pontos de alta temperatura correspondem aos pontos de maior concentração dos produtos CO_2 , H_2O , CO e H_2 . Isto ocorre porque os produtos são formados em grande quantidade onde a fração de mistura atinge seu valor estequiométrico. As frações mássicas máximas para o CH_4 , CO_2 , H_2O , CO e H_2 são de aproximadamente 0,16, 0,15, 0,18, 0,08 e 0,02, respectivamente. Os resultados numéricos da fração de mistura estão em conformidade com os resultados obtidos por Gokarn et al. (2006). Estes resultados encontram-se em (LORENZZETTI et al., 2011b).

4.2.2 Resultados Tridimensionais para Chamas de Metano, Metanol e Etanol

Para o caso tridimensional, resolvem-se chamas de metano, metanol e etanol, com uma malha retangular de $489 \times 65 \times 65$ células, conforme Seção 3.3, e $Re = 3500$. A resolução não é a mesma do caso bidimensional pois uma malha contendo $1024 \times 127 \times 127$ células implicaria em um custo computacional elevado para a máquina em uso (computador com processador Intel Quad-Core 64-bit, 2.40 GHz, 8MB L2 cache e 4GB de memória ram). Na Figura 4.11 mostram-se os resultados para a fração de mistura e na Figura 4.12 os resultados para a temperatura para chamas de metano, metanol e etanol, respectivamente, para $0,4\text{ s}$ (tempo físico). A temperatura adiabática de uma chama de metano é aproximadamente 2050 K , de uma chama de metanol 2065 K , e de uma chama de etanol 2070 K . Observam-se pequenas diferenças entre a chama de metano e as chamas de metanol e etanol devido à influência da mudança de fase que ocorre no caso dos álcoois.

Uma característica importante da mistura em um *spray*, que é o caso dos jatos de metanol e de etanol, é o efeito das grandes escalas da turbulência gerada na camada de cisalhamento entre o jato e o ar. Isto resulta em grandes flutuações da fração mássica total do líquido mais a do vapor gerado no interior do jato. Além disso, estas flutuações originam intermitências externas da mistura para as bordas do jato e a uma clara e repentina demarcação entre o fluido misturado e o ar (BILGER, 2010). Nas Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 mostram-se os resultados para as frações mássicas dos produtos de combustão H_2O , CO_2 e CO para chamas de metano, metanol e etanol, respectivamente, no instante de 0,4 s. Observa-se que a intermitência do jato começa mais cedo nas chamas de metanol e etanol do que na chama de metano.

A intermitência, ou seja, o crescimento das flutuações, é uma questão importante para muitos fluxos de interesse prático, como é o caso de jatos de fluxos turbulentos, e de camadas limite, podendo apresentar diferentes níveis de mistura dependendo das condições adotadas (DINESH et al., 2010). Como observa-se nos resultados, um jato turbulento exhibe comportamento intermitente na região próxima à borda externa do fluxo. O enfraquecimento dos vórtices quando a camada de cisalhamento está parcialmente desenvolvida é esperado, resultando em uma taxa mais lenta de arraste e de decrescimento axial. Uma maior intermitência nos resultados para as frações mássicas ocorre com o aumento da distância ao bocal, e a razão para isso pode ser explicada pela diminuição da concentração média (LAWN, 2009).

Observa-se que as regiões de maior temperatura (amarelo claro ao branco) correspondem às regiões de maior fração mássica dos produtos de combustão (laranja ao vermelho). Pelo modelo *flamelet*, tem-se que estas regiões correspondem a regiões próximas à superfície estequiométrica, onde tem-se portanto condições ideais de queima, sendo $Z_{st} \sim 0,35$ para chamas de metano, $Z_{st} \sim 0,14$ para chamas de metanol e $Z_{st} \sim 0,13$ para chamas de etanol.

As simulações numéricas foram realizadas em um código próprio, desenvolvido em FORTRAN90. Para a simulação de 0,4 s (tempo físico), levaram-se aproximadamente 60 horas em um computador com processador Intel Quad-Core 64-bit, 2.40 GHz, 8MB L2 cache e 4GB de memória ram (LICC/PPGMAp/UFRGS). As simulações para o caso bidimensional foram realizadas no CESUP/UFRGS.

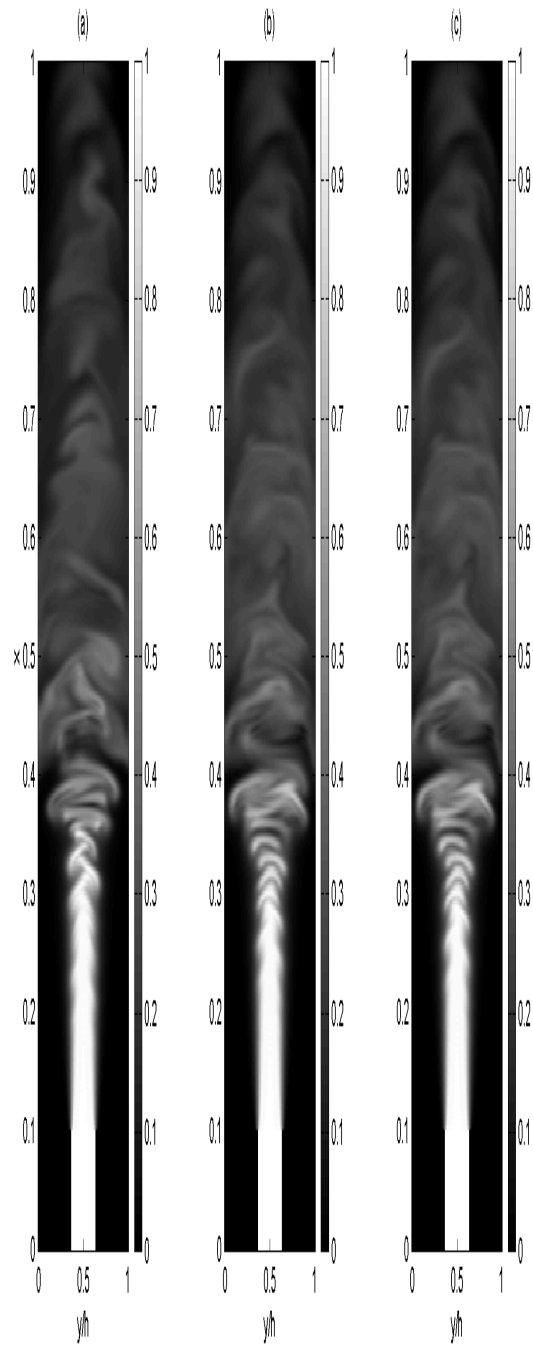


Figura 4.11: Comparação da fração de mistura para chamas de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, em 0,4 s.

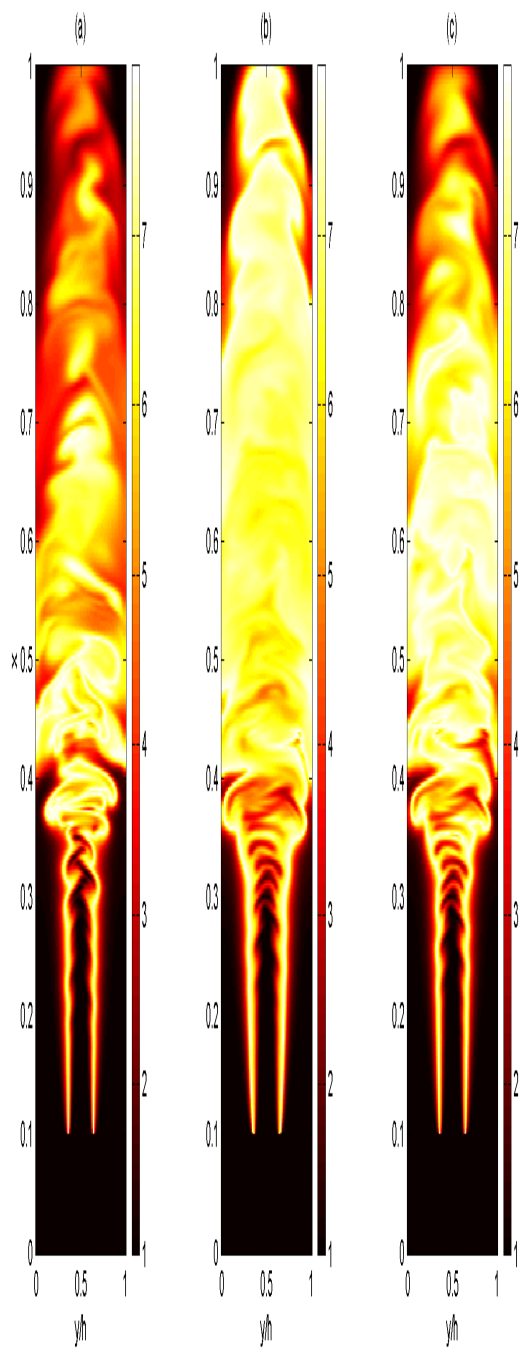


Figura 4.12: Comparação da temperatura para chamas de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, em 0,4 s.

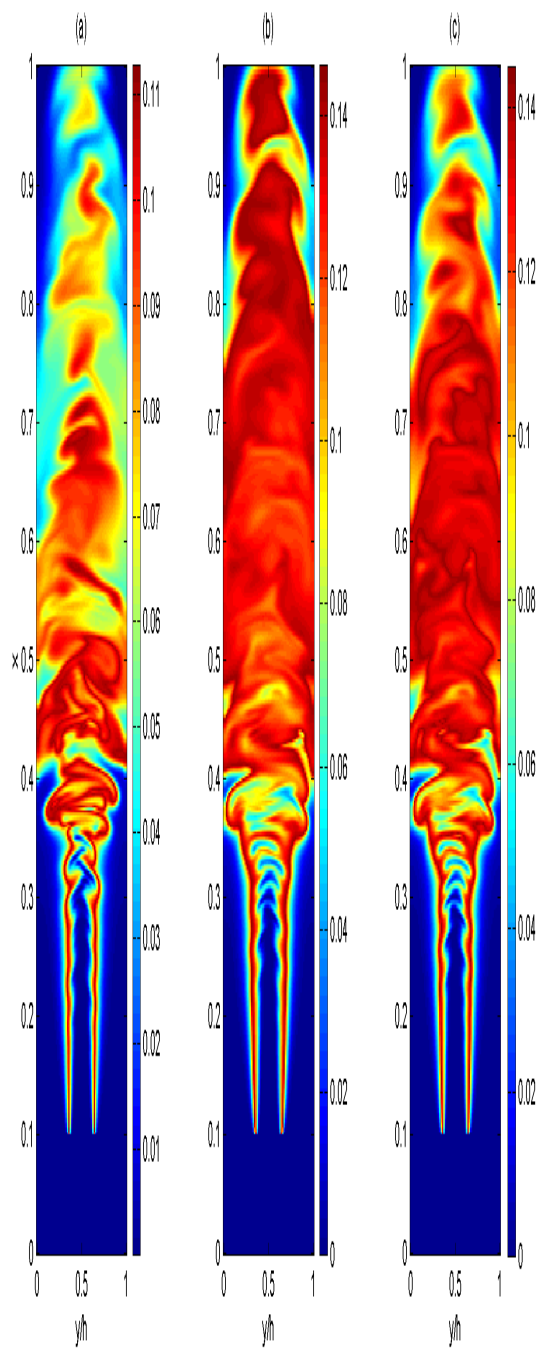


Figura 4.13: Comparação da fração mássica de H_2O para chamas de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, em 0,4 s.

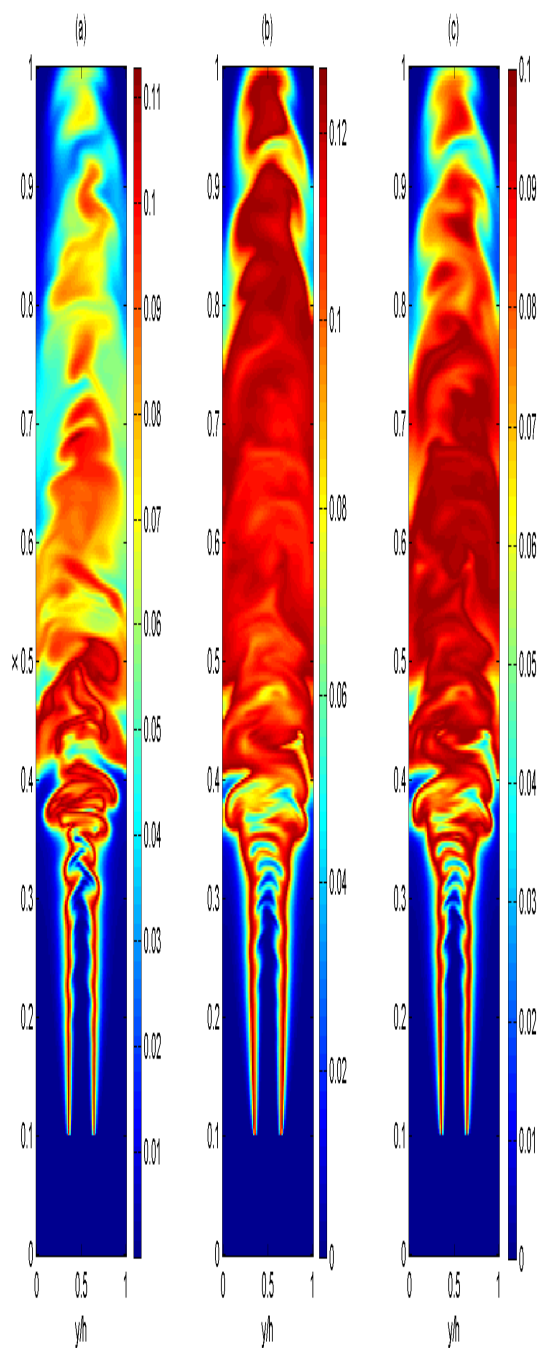


Figura 4.14: Comparação da fração mássica de CO_2 para chamas de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, em 0,4 s.

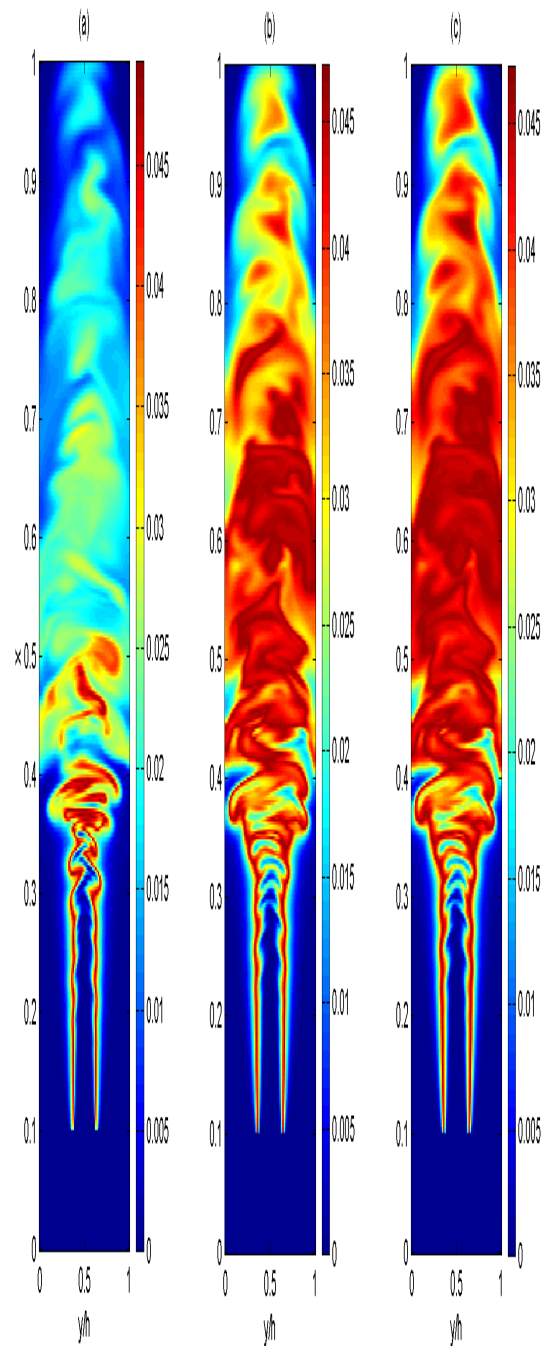


Figura 4.15: Comparação da fração mássica de CO para chamas de (a) metano, (b) metanol e (c) etanol, em 0,4 s.

Capítulo 5

Conclusões

Como mencionado no Capítulo 1, a simulação numérica direta das equações governantes para os processos de combustão, sem a utilização de qualquer modelo para a turbulência, exige um tempo computacional proibitivo. Portanto, as simplificações utilizadas neste trabalho colaboram para a obtenção de bons resultados, com custo computacional apropriado às condições de pesquisa.

Este trabalho contribui para um melhor entendimento de chamas difusivas para combustíveis de grande importância. A partir de chamas simples como as de metano, é possível compreender melhor como ocorre a combustão de álcoois, como o metanol e o etanol, que vêm ganhando destaque no mercado. Mecanismos reduzidos para o etanol não eram encontrados na literatura (DE BORTOLI et al., 2010). Como extensão deste estudo pode-se prever a emissão de poluentes no ar, podendo sugerir melhorias nos processos de combustão de combustíveis oxigenados.

Além da modelagem de chamas difusivas de metano, metanol e etanol, incluindo a formulação para a formação de gotas, este trabalho vem a contribuir com a obtenção de mecanismos cinéticos reduzidos úteis nestes problemas, uma vez que os mecanismos cinéticos detalhados requerem um alto custo computacional, devido às equações necessárias para cada espécie envolvida no sistema, além de facilitar o entendimento das espécies mais importantes. A redução do esforço computacional da parte química foi de duas ordens de magnitude, pois o número de reações elementares foi reduzido na mesma ordem.

O diferencial deste trabalho está na junção eficiente de várias técnicas para a modelagem de chamas difusivas na forma de jato, como o modelo *flamelet*, a técnica LES, a forma da adimensionalização, a implementação do modelo para o comportamento global das gotas, a redução de mecanismos cinéticos detalhados e demais aproximações realizadas, que produziram bons resultados em um tempo computacional razoável. Além disso, foi proposto um processo de redução de mecanismos cinéticos detalhados, incluindo os mecanismos para o etanol de 5 e 8 etapas, não encontrados na literatura anteriormente. Outra contribuição é com relação ao problema apresentado por Gokarn et al. (2006), ao qual foi incluída a parte da combustão e estendeu-se o problema para o metanol e o etanol, com a implementação da modelagem para o efeito global das gotas.

5.1 Produção Científica

Apresenta-se aqui a produção científica gerada com este trabalho.

Publicações em revistas

1. A.L. de Bortoli, F.A. Vaz, G.S. Lorenzzetti e I. Martins. Systematic reduction of combustion reaction mechanisms of common hydrocarbons and oxygenated fuels. *AIP - American Institute of Physics Conference Proceedings of ICNAAM*, v. 1281, p. 558-561, 2010 (DE BORTOLI et al., 2010);
2. G.S. Lorenzzetti, A.L. de Bortoli e L.D.F. Marczak. Existence of solutions for the Eulerian flamelet model equations. *Mathematical and Computer Modelling*, DOI: 10.1016/j.mcm.2011.05.053 (LORENZZETTI et al., 2011a);
3. G.S. Lorenzzetti, F.A. Vaz e A.L. de Bortoli. Development of reduced reaction mechanisms for hydrogen and methanol diffusion flames. *Mathematical and Computer Modelling*, DOI: 10.1016/j.mcm.2011.08.049 (LORENZZETTI et al., 2011c).

Livro

1. A.L. de Bortoli e G.S. Lorenzzetti. Introdução à Combustão (DE BORTOLI; LORENZZETTI, 2010).

Artigos aceitos

1. G.S. Lorenzzetti, A.L. de Bortoli e L.D.F. Marczak. A numerical method for the solution of confined co-flowing jet diffusion flames. *Latin American Applied Research* (LORENZZETTI et al., 2011b);
2. A.L. de Bortoli e G.S.L. Andreis. Asymptotic analysis for coupled hydrogen, carbon monoxide, methanol and ethanol reduced kinetic mechanisms. *Latin American Applied Research* (DE BORTOLI; ANDREIS, 2011).

Artigo submetido

1. C.Q. Carpes, G.S.L. Andreis, F.A. Vaz e A.L. de Bortoli. Ethanol production from manioc and its burning based on a reduced kinetic mechanism. Submetido para *Fuel* em 17 de julho de 2011.

Participação em missão científica de curta duração

1. Visita ao *Grupo de Investigação em Sistemas de Energia Sustentáveis e Renováveis* do IDMEC, Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Portugal, no período de 17 a 23 de setembro de 2011;
2. Seminário apresentado durante a missão, a convite do Professor Pedro Jorge Martins Coelho: Solução via LES de chamas Difusivas de Metano, Metanol e Etanol.

Participações de maior relevância com trabalhos em eventos

1. G.S. Lorenzzetti, A.L. de Bortoli e L.D.F. Marczak. Modeling and solution of methane jet diffusion flames - III MCSUL (Modelagem Computacional do Sul), Rio Grande/RS, 23 a 25 de novembro de 2009;
G.S. Lorenzzetti, A.L. de Bortoli e L.D.F. Marczak. Modeling and solution of methane jet diffusion flames. *VETOR*, v. 16, n. 2, p. 38-48, 2006 (LORENZZETTI et al., 2006).

2. G.S. Lorenzetti, F.A. Vaz e A.L. de Bortoli. An analytical solution for hydrogen-nitrogen jet diffusion flames - *MECOM 2010 - CILAMCE 2010*, Buenos Aires, Argentina, 15 a 18 de novembro de 2010;
3. G.S.L. Andreis, C.Q. Carpes, F.A. Vaz e A.L. de Bortoli. Bioethanol: Its production from cassava and its burning based on reduced kinetic mechanisms - *IV CBEE (Congresso Brasileiro de Eficiência Energética)* - Juiz de Fora/MG, 28 a 31 de agosto de 2011.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugere-se para trabalhos futuros o aprofundando deste, aprimorando os modelos numérico e reativo empregados para a análise de chamas difusivas em um queimador, onde o jato de combustível é injetado. O modelo pode ser estendido para chamas de hidrocarbonetos de cadeia elevada, como o *n*-heptano, diesel e biodiesel. Para o biodiesel, modelos reduzidos tornam-se convenientes devido à complexidade adicionada pelo uso de uma cinética reativa completa, usando inúmeras espécies e reações elementares (mais de 16000 no caso do diesel).

Tem-se observado uma grande/rápida interação das espécies químicas, envolvendo grande troca térmica, além da formação de elevada vorticidade e fontes de perturbação muito potentes devido ao movimento destes vórtices. Estes resultados têm indicado a existência de muitos fenômenos interessantes associados com fluxos envolvendo mistura, reação e combustão que ainda não são completamente entendidos. Sugere-se a análise de alguns destes fenômenos que ocorrem na combustão do biodiesel, ou de outros biocombustíveis de grande interesse.

Apêndice A

Mecanismos de Reação

A seguir, apresentam-se mecanismos de reação para chamas de metano e etanol com o ar. Estes mecanismos podem ser encontrados em *Fifteen Lectures on Laminar and Turbulent Combustion* (PETERS, 1992) (mecanismo para o metano) e no artigo *A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation* (MARINOV, 1999) (mecanismo para a oxidação do etanol).

A.1 Mecanismo para Chamas de Metano/Ar

Para chamas de metano de estequiometria pobre, um mecanismo (esqueleto) de 25 reações elementares da Tabela A.1 foi identificado como uma representação suficientemente boa da cinética elementar. Este mecanismo contém apenas hidrocarbonetos de cadeia C_1 e espera-se, portanto, ser insuficiente para chamas de metano de estequiometria rica (PETERS, 1992). Usa-se este mecanismo de partida para o processo de redução. A velocidade específica k de cada reação elementar κ da Tabela A.1 é obtida através da relação

$$k_{\kappa} = AT^{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (\text{A.1})$$

onde A é o fator de frequência, T a temperatura, β o expoente da temperatura, E a energia de ativação e R a constante dos gases ideais.

Tabela A.1: Mecanismo para chamas de metano/ar (as unidades são mol, cm^3, s, K e cal/mol) (PETERS, 1992).

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|--|-----------|---------|--------|
| 1f | $H + O_2 \rightarrow O + OH$ | 2,000E+14 | 0,0 | 16800 |
| 1b | $O + OH \rightarrow O_2 + H$ | 1,575E+13 | 0,0 | 690 |
| 2f | $O + H_2 \rightarrow OH + H$ | 1,800E+10 | 1,0 | 8826 |
| 2b | $OH + H \rightarrow O + H_2$ | 8,000E+09 | 1,0 | 6760 |
| 3f | $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$ | 1,170E+09 | 1,3 | 3626 |
| 3b | $H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$ | 5,090E+09 | 1,3 | 18588 |
| 4f | $OH + OH \rightarrow H_2O + O$ | 6,000E+08 | 1,3 | 0 |
| 4b | $H_2O + O \rightarrow OH + OH$ | 5,900E+09 | 1,3 | 17029 |
| 5 | $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M^a$ | 2,300E+18 | -0,8 | 0 |
| 6 | $H + HO_2 \rightarrow OH + OH$ | 1,500E+14 | 0,0 | 1004 |
| 7 | $H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$ | 2,500E+13 | 0,0 | 700 |
| 8 | $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$ | 2,000E+13 | 0,0 | 1000 |
| 9f | $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ | 1,510E+07 | 1,3 | -758 |
| 9b | $CO_2 + H \rightarrow CO + OH$ | 1,570E+09 | 1,3 | 22337 |
| 10f | $CH_4 + M \rightarrow CH_3 + H + M^b$ | 6,300E+14 | 0,0 | 104000 |
| 10b | $CH_3 + H + M \rightarrow CH_4 + M^b$ | 5,200E+12 | 0,0 | -1310 |
| 11f | $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$ | 2,200E+04 | 3,0 | 8750 |
| 11b | $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$ | 9,570E+02 | 3,0 | 8750 |
| 12f | $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$ | 1,600E+06 | 2,1 | 2460 |
| 12b | $CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + OH$ | 3,020E+05 | 2,1 | 17422 |
| 13 | $CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$ | 6,800E+13 | 0,0 | 0 |
| 14 | $CH_2O + H \rightarrow HCO + H_2$ | 2,500E+13 | 0,0 | 3991 |
| 15 | $CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$ | 3,000E+13 | 0,0 | 1195 |
| 16 | $HCO + H \rightarrow CO + H_2$ | 4,000E+13 | 0,0 | 0 |
| 17 | $HCO + M \rightarrow CO + H + M$ | 1,600E+14 | 0,0 | 14700 |
| 18 | $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O$ | 7,000E+12 | 0,0 | 25652 |
| 19 | $CH_3O + H \rightarrow CH_2O + H_2$ | 2,000E+13 | 0,0 | 0 |
| 20 | $CH_3O + M \rightarrow CH_2O + H + M$ | 2,400E+13 | 0,0 | 28812 |
| 21 | $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ | 2,000E+12 | 0,0 | 0 |
| 22f | $H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$ | 1,300E+17 | 0,0 | 45500 |
| 22b | $OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$ | 9,860E+14 | 0,0 | -5070 |
| 23f | $H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$ | 1,000E+13 | 0,0 | 1800 |
| 23b | $H_2O + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + OH$ | 2,860E+13 | 0,0 | 32790 |
| 24 | $OH + H + M \rightarrow H_2O + M^a$ | 2,200E+22 | -2,0 | 0 |
| 25 | $H + H + M \rightarrow H_2 + M^a$ | 1,800E+18 | -1,0 | 0 |

^a Eficiência do elemento M : $CH_4 = 6, 5$, $H_2O = 6, 5$, $CO_2 = 1, 5$, $H_2 = 1, 0$, $CO = 0, 75$, $O_2 = 0, 4$, $N_2 = 0, 4$ e $1, 0$ para todas as outras espécies.

^b Forma de Lindemann: $k = k_\infty / (1 + k_0/[M])$, onde k_∞ é obtido da Equação A.1 e $k_0 = 0, 0063 \exp[-18000/(RT)]$.

A.2 Mecanismo para Chamas de Etanol/Ar

O mecanismo de oxidação do etanol é listado na Tabela A.2 e consiste de 56 espécies e 352 reações reversíveis. A eficiência do elemento M e as correções da pressão são necessárias para a dissociação, a recombinação, e a adição de reações. As velocidades específicas destas reações são obtidas através das formas de Troe ou Lindemann-Hinshelwood (MARINOV, 1999). A velocidade específica k de cada reação elementar κ da Tabela A.2 é obtida através da relação

$$k_\kappa = AT^\beta \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (\text{A.2})$$

onde A é o fator de frequência, T a temperatura, β o expoente da temperatura, E a energia de ativação e R a constante dos gases ideais.

Tabela A.2: Mecanismo para chamas de etanol/ar (as unidades são mol , cm^3 , s , K e cal/mol) (MARINOV, 1999).

| Número | Reação | A | β | E |
|--------------------------------------|---|----------|---------|---------|
| Submecanismo Hidrogênio/Oxigênio | | | | |
| 1 | $OH + H_2 = H + H_2O$ | 2,14E+08 | 1,520 | 3449,0 |
| 1b | $H + H_2O = OH + H_2$ (MEHL et al., 2009) | 5,09E+09 | 1,300 | 18588,0 |
| 2 | $O + OH = O_2 + H$ | 2,02E+14 | -0,400 | 0 |
| 3 | $O + H_2 = OH + H$ | 5,06E+04 | 2,670 | 6290 |
| 4 | $H + O_2 + M = HO_2 + M^c$ | 4,52E+13 | 0,000 | 0 |
| | Limite a baixa pressão | 1,05E+19 | -1,257 | 0 |
| | Eficiência do elemento M: $H_2O = 0, H_2 = 0, N_2 = 0, CH_4 = 10, CO_2 = 3, 8, CO = 1, 9$ | | | |
| 5 | $OH + HO_2 = H_2O + O_2$ | 2,13E+28 | -4,827 | 3500 |
| 6 | $H + HO_2 = OH + OH$ | 1,50E+14 | 0,000 | 1000 |
| 7 | $H + HO_2 = H_2 + O_2$ | 6,63E+13 | 0,000 | 2126 |
| 8 | $H + HO_2 = O + H_2O$ | 3,01E+13 | 0,000 | 1721 |
| 9 | $O + HO_2 = O_2 + OH$ | 3,25E+13 | 0,000 | 0 |
| 10 | $2OH = O + H_2O$ | 3,57E+04 | 2,400 | -2112 |
| 11 | $H + H + M = H_2 + M$ | 1,00E+18 | -1,000 | 0 |
| 11b | $H_2 + M = H + H + M$ (MEHL et al., 2009) | 4,58E+19 | -1,400 | 104400 |
| | Eficiência do elemento M: $H_2O = 0, H_2 = 0$ | | | |
| 12 | $H + OH + M = H_2O + M$ | 2,21E+22 | -2,000 | 0 |
| | Eficiência do elemento M: $H_2O = 6, 4$ | | | |
| 13 | $H + O + M = OH + M$ | 4,71E+18 | -1,000 | 0 |
| | Eficiência do elemento M: $H_2O = 6, 4$ | | | |
| 14 | $O + O + M = O_2 + M$ | 1,89E+13 | 0,000 | -1788 |
| 14b | $O_2 + M = O + O + M$ (MEHL et al., 2009) | 4,42E+17 | -0,634 | 118900 |
| 15 | $HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$ | 4,20E+14 | 0,000 | 11982 |
| 16 | $OH + OH + M = H_2O_2 + M^d$ | 1,24E+14 | -0,370 | 0 |
| | Limite a baixa pressão | 3,04E+30 | -4,63 | 2049 |
| | Parâmetros da forma de Troe: $a = 0, 47, T^{***} = 100, T^* = 2000, T^{**} = 1, 00E + 15$ | | | |
| 17 | $H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$ | 1,98E+06 | 2,000 | 2435 |
| 18 | $H_2O_2 + H = OH + H_2O$ | 3,07E+13 | 0,000 | 4217 |
| 19 | $H_2O_2 + O = OH + HO_2$ | 9,55E+06 | 2,000 | 3970 |
| 20 | $H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$ | 2,40E+00 | 4,042 | -2162 |
| Submecanismo do Hidrocarboneto C_1 | | | | |
| 21 | $CH_3 + CH_3 + M = C_2H_6 + M$ | 9,22E+16 | -1,174 | 636 |
| | Limite a baixa pressão | 1,14E+36 | -5,246 | 1705 |
| | Parâmetros da forma de Troe: $a = 0, 405, T^{***} = 1120, T^* = 69, 6, T^{**} = 1, 00E + 15$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | |
| 22 | $CH_3 + H + M = CH_4 + M$ | 2,14E+15 | -0,400 | 0 |
| | Limite a baixa pressão | 3,31E+30 | -4,000 | 2108 |
| | Parâmetros da forma de Troe: $a = 0, T^{***} = 1, 00E - 15, T^* = 1, 00E - 15, T^{**} = 40$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | |
| 23 | $CH_4 + H = CH_3 + H_2$ | 2,20E+04 | 3,000 | 8750 |
| 24 | $CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$ | 4,19E+06 | 2,000 | 2547 |
| 25 | $CH_4 + O = CH_3 + OH$ | 6,92E+08 | 1,560 | 8485 |
| 26 | $CH_4 + HO_2 = CH_3 + H_2O_2$ | 1,12E+13 | 0,000 | 24640 |
| 27 | $CH_3 + HO_2 = CH_3O + OH$ | 7,00E+12 | 0,000 | 0 |
| 28 | $CH_3 + HO_2 = CH_4 + O_2$ | 3,00E+12 | 0,000 | 0 |
| 29 | $CH_3 + O = CH_2O + H$ | 8,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 30 | $CH_3 + O_2 = CH_3O + O$ | 1,45E+13 | 0,000 | 29209 |
| 31 | $CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$ | 2,51E+11 | 0,000 | 14640 |
| 32 | $CH_3O + H = CH_3 + OH$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 33 | $CH_2OH + H = CH_3 + OH$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 34 | $CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$ | 2,00E+13 | 0,000 | 550 |
| 35 | $CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$ | 3,00E+06 | 2,000 | 2500 |
| 36 | $CH_3 + OH = HCOH + H_2$ | 1,00E+10 | 0,000 | -415 |
| 37 | $CH_3 + H = CH_2 + H_2$ | 9,00E+13 | 0,000 | 15100 |
| 38 | $CH_3 + M = CH + H_2 + M$ | 6,90E+14 | 0,000 | 82469 |
| 39 | $CH_3 + M = CH_2 + H + M$ | 1,90E+16 | 0,000 | 91411 |
| 40 | $CH_3 + OH + M = CH_3OH + M$ | 8,70E+13 | 0,100 | 0 |
| | Limite a baixa pressão | 5,75E+41 | -7,400 | 626 |
| | Parâmetros da forma de Troe: $a = 0, 025, T^{***} = 1, 00E - 15, T^* = 8000, T^{**} = 3000$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: $H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | |

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|---|----------|---------|--------|
| 41 | $CH_3OH + M = CH_2 + H_2O + M$ | 2,84E+10 | 1,000 | 83871 |
| | Limite a baixa pressão | 1,78E+49 | -8,810 | 93369 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 0,9, T^{***} = 740, T^* = 980, T^{**} = 5100$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: | | | |
| | $H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | |
| 42 | $CH_3OH + M = HCOH + H_2 + M$ | 4,20E+09 | 1,120 | 85604 |
| | Limite a baixa pressão | 5,02E+47 | -8,400 | 94823 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 0,9, T^{***} = 615, T^* = 915, T^{**} = 4615$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: | | | |
| | $H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | |
| 43 | $CH_3OH + M = CH_2O + H_2 + M$ | 2,03E+09 | 1,000 | 91443 |
| | Limite a baixa pressão | 9,78E+47 | -8,400 | 101761 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 0,9, T^{***} = 825, T^* = 1125, T^{**} = 5700$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: | | | |
| | $H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | |
| 44 | $CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$ | 2,61E+05 | 2,182 | -1344 |
| 45 | $CH_3OH + OH = CH_3O + H_2O$ | 2,62E+06 | 2,056 | 916 |
| 46 | $CH_3OH + O = CH_2OH + OH$ | 3,88E+05 | 2,500 | 3080 |
| 47 | $CH_3OH + H = CH_2OH + H_2$ | 1,70E+07 | 2,100 | 4868 |
| 48 | $CH_3OH + H = CH_3O + H_2$ | 4,24E+06 | 2,100 | 4868 |
| 49 | $CH_3OH + CH_3 = CH_2OH + CH_4$ | 3,19E+01 | 3,170 | 7171 |
| 50 | $CH_3OH + CH_3 = CH_3O + CH_4$ | 1,45E+01 | 3,100 | 6935 |
| 51 | $CH_3OH + HO_2 = CH_2OH + H_2O_2$ | 9,64E+10 | 0,000 | 12578 |
| 52 | $CH_2O + H + M = CH_3O + M$ | 5,40E+11 | 0,454 | 2600 |
| | Limite a baixa pressão | 1,50E+30 | -4,800 | 5560 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 0,758, T^{***} = 94, T^* = 1555, T^{**} = 4200$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$ | | | |
| 53 | $CH_2O + H + M = CH_2OH + M$ | 5,40E+11 | 0,454 | 3600 |
| | Limite a baixa pressão | 9,10E+31 | -4,820 | 6530 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 0,719, T^{***} = 103, T^* = 1291, T^{**} = 4160$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$ | | | |
| 54 | $CH_3O + CH_3 = CH_2O + CH_4$ | 1,20E+13 | 0,000 | 0 |
| 55 | $CH_3O + H = CH_2O + H_2$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 56 | $CH_2OH + H = CH_2O + H_2$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 57 | $CH_3O + OH = CH_2O + H_2O$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 58 | $CH_2OH + OH = CH_2O + H_2O$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 59 | $CH_3O + O = CH_2O + OH$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 60 | $CH_2OH + O = CH_2O + OH$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 61 | $CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$ | 6,30E+10 | 0,000 | 2600 |
| 62 | $CH_2OH + O_2 = CH_2O + HO_2$ | 1,57E+15 | -1,000 | 0 |
| 63 | $HCOH + OH = HCO + H_2O$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 64 | $HCOH + H = CH_2O + H$ | 2,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 65 | $HCOH + O = CO + OH + H$ | 8,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 66 | $HCOH + O_2 = CO + OH + OH$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 67 | $HCOH + O_2 = CO_2 + H_2O$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 68 | $HCOH = CH_2O$ | 2,10E+19 | -3,070 | 31700 |
| 69 | $CH_2 + H = CH + H_2$ | 1,00E+18 | -1,560 | 0 |
| 70 | $CH_2 + OH = CH + H_2O$ | 1,13E+07 | 2,000 | 3000 |
| 71 | $CH_2 + OH = CH_2O + H$ | 2,50E+13 | 0,000 | 0 |
| 72 | $CH_2 + CO_2 = CH_2O + CO$ | 1,10E+11 | 0,000 | 1000 |
| 73 | $CH_2 + O = CO + H + H$ | 5,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 74 | $CH_2 + O = CO + H_2$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 75 | $CH_2 + O_2 = CH_2O + O$ | 3,29E+21 | -3,300 | 2868 |
| 76 | $CH_2 + O_2 = CO_2 + H + H$ | 3,29E+21 | -3,300 | 2868 |
| 77 | $CH_2 + O_2 = CO_2 + H_2$ | 1,01E+21 | -3,300 | 1508 |
| 78 | $CH_2 + O_2 = CO + H_2O$ | 7,28E+19 | -2,540 | 1809 |
| 79 | $CH_2 + O_2 = HCO + OH$ | 1,29E+20 | -3,300 | 284 |
| 80 | $CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$ | 4,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 81 | $CH_2 + CH_2 = C_2H_2 + H + H$ | 4,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 82 | $CH_2 + HCCO = C_2H_3 + CO$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 83 | $CH_2 + C_2H_2 = H_2CCCH + H$ | 1,20E+13 | 0,000 | 6600 |
| 84 | $CH_2 + M = CH_2 + M$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| | Eficiência do elemento M: | | | |
| | $H = 12, C_2H_2 = 4, H_2O = 3$ | | | |

| Número | Reação | A | β | E |
|---|------------------------------------|----------|---------|--------|
| 85 | $CH_2 + CH_4 = CH_3 + CH_3$ | 4,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 86 | $CH_2 + C_2H_6 = CH_3 + C_2H_5$ | 1,20E+14 | 0,000 | 0 |
| 87 | $CH_2 + O_2 = CO + OH + H$ | 7,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 88 | $CH_2 + H_2 = CH_3 + H$ | 7,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 89 | $CH_2 + C_2H_2 = H_2CCCH + H$ | 1,50E+14 | 0,000 | 0 |
| 90 | $CH_2 + C_2H_4 = CH_2CHCH_2 + H$ | 1,30E+14 | 0,000 | 0 |
| 91 | $CH_2 + O = CO + H + H$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 92 | $CH_2 + OH = CH_2O + H$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 93 | $CH_2 + H = CH + H_2$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 94 | $CH_2 + CO_2 = CH_2O + CO$ | 3,00E+12 | 0,000 | 0 |
| 95 | $CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 96 | $CH_2 + CH_2CO = C_2H_4 + CO$ | 1,60E+14 | 0,000 | 0 |
| 97 | $CH + O_2 = HCO + O$ | 3,30E+13 | 0,000 | 0 |
| 98 | $CH + O = CO + H$ | 5,70E+13 | 0,000 | 0 |
| 99 | $CH + OH = HCO + H$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 100 | $CH + CO_2 = HCO + CO$ | 3,40E+12 | 0,000 | 690 |
| 101 | $CH + H_2O = CH_2O + H$ | 1,17E+15 | -0,750 | 0 |
| 102 | $CH + CH_2O = CH_2CO + H$ | 9,46E+13 | 0,000 | -515 |
| 103 | $CH + C_2H_2 = C_3H_2 + H$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 104 | $CH + CH_2 = C_2H_2 + H$ | 4,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 105 | $CH + CH_3 = C_2H_3 + H$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 106 | $CH + CH_4 = C_2H_4 + H$ | 6,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 107 | $CH_2O + OH = HCO + H_2O$ | 3,43E+09 | 1,180 | -447 |
| 108 | $CH_2O + H = HCO + H_2$ | 2,19E+08 | 1,770 | 3000 |
| 109 | $CH_2O + M = HCO + H + M$ | 3,31E+16 | 0,000 | 81000 |
| 110 | $CH_2O + O = HCO + OH$ | 1,80E+13 | 0,000 | 3080 |
| 111 | $HCO + O_2 = HO_2 + CO$ | 7,58E+12 | 0,000 | 410 |
| 112 | $HCO + M = H + CO + M$ | 1,86E+17 | -1,000 | 17000 |
| Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 1,87, CO_2 = 3, CO = 1,87, CH_4 = 2,81$ | | | | |
| 113 | $HCO + OH = H_2O + CO$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 114 | $HCO + H = CO + H_2$ | 1,19E+13 | 0,250 | 0 |
| 115 | $HCO + O = CO + OH$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 116 | $HCO + O = CO_2 + H$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 117 | $HCOOH + M = CO + H_2O + M$ | 2,09E+14 | 0,000 | 40400 |
| 118 | $HCOOH + M = CO_2 + H_2 + M$ | 1,35E+15 | 0,000 | 60600 |
| 119 | $HCOOH + OH = CO_2 + H_2O + H$ | 2,62E+06 | 2,056 | 916 |
| 120 | $HCOOH + OH = CO + H_2O + OH$ | 1,85E+07 | 1,500 | -962 |
| 121 | $HCOOH + H = CO_2 + H_2 + H$ | 4,24E+06 | 2,100 | 4868 |
| 122 | $HCOOH + H = CO + H_2 + OH$ | 6,06E+13 | -0,350 | 2988 |
| 123 | $HCOOH + CH_3 = CH_4 + CO + OH$ | 3,90E-07 | 5,800 | 2200 |
| 124 | $HCOOH + HO_2 = CO + H_2O_2 + OH$ | 2,40E+19 | -2,200 | 14030 |
| 125 | $HCOOH + O = CO + OH + OH$ | 1,77E+18 | -1,900 | 2975 |
| 126 | $CO + OH = CO_2 + H$ | 9,42E+03 | 2,250 | -2351 |
| 127 | $CO + O + M = CO_2 + M$ | 6,17E+14 | 0,000 | 3000 |
| 128 | $CO + O_2 = CO_2 + O$ | 2,53E+12 | 0,000 | 47688 |
| 129 | $CO + HO_2 = CO_2 + OH$ | 5,80E+13 | 0,000 | 22934 |
| Submecanismo do Hidrocarboneto C_2 | | | | |
| 130 | $C_2H_5OH + M = CH_2OH + CH_3 + M$ | 5,94E+23 | -1,680 | 91163 |
| Limite a baixa pressão | | 2,88E+85 | -18,900 | 109914 |
| Parâmetros da forma de Troe: $a = 0,5, T^{***} = 200, T^* = 890, T^{**} = 4600$ | | | | |
| Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | | |
| 131 | $C_2H_5OH + M = C_2H_5 + OH + M$ | 1,25E+23 | -1,540 | 96005 |
| Limite a baixa pressão | | 3,25E+85 | -18,810 | 114930 |
| Parâmetros da forma de Troe: $a = 0,5, T^{***} = 300, T^* = 900, T^{**} = 5000$ | | | | |
| Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | | |
| 132 | $C_2H_5OH + M = C_2H_4 + H_2O + M$ | 2,79E+13 | 0,090 | 66136 |
| Limite a baixa pressão | | 2,57E+83 | -18,850 | 86452 |
| Parâmetros da forma de Troe: $a = 0,7, T^{***} = 350, T^* = 800, T^{**} = 3800$ | | | | |
| Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$ | | | | |
| 133 | $C_2H_5OH + M = CH_3HCO + H_2 + M$ | 7,24E+11 | 0,095 | 91007 |
| Limite a baixa pressão | | 4,46E+87 | -19,420 | 115586 |
| Parâmetros da forma de Troe: $a = 0,9, T^{***} = 900, T^* = 1100, T^{**} = 3500$ | | | | |
| Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$ | | | | |

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|--|----------|---------|-------|
| 134 | $C_2H_5OH + OH = C_2H_4OH + H_2O$ | 1,74E+11 | 0,270 | 600 |
| 135 | $C_2H_5OH + OH = CH_3CHOH + H_2O$ | 4,64E+11 | 0,150 | 0 |
| 136 | $C_2H_5OH + OH = CH_3CH_2O + H_2O$ | 7,46E+11 | 0,300 | 1634 |
| 137 | $C_2H_5OH + H = C_2H_4OH + H_2$ | 1,23E+07 | 1,800 | 5098 |
| 138 | $C_2H_5OH + H = CH_3CHOH + H_2$ | 2,58E+07 | 1,650 | 2827 |
| 139 | $C_2H_5OH + H = CH_3CH_2O + H_2$ | 1,50E+07 | 1,600 | 3038 |
| 140 | $C_2H_5OH + O = C_2H_4OH + H_2O$ | 9,41E+07 | 1,700 | 5459 |
| 141 | $C_2H_5OH + O = CH_3CHOH + H_2O$ | 1,88E+07 | 1,850 | 1824 |
| 142 | $C_2H_5OH + O = CH_3CH_2O + H_2O$ | 1,58E+07 | 2,000 | 4448 |
| 143 | $C_2H_5OH + CH_3 = C_2H_4OH + CH_4$ | 2,19E+02 | 3,180 | 9622 |
| 144 | $C_2H_5OH + CH_3 = CH_3CHOH + CH_4$ | 7,28E+02 | 2,990 | 7948 |
| 145 | $C_2H_5OH + CH_3 = CH_3CH_2O + CH_4$ | 1,45E+02 | 2,990 | 7649 |
| 146 | $C_2H_5OH + HO_2 = C_2H_4OH + H_2O_2$ | 1,23E+04 | 2,550 | 15750 |
| 147 | $C_2H_5OH + HO_2 = CH_3CHOH + H_2O_2$ | 8,20E+03 | 2,550 | 10750 |
| 148 | $C_2H_5OH + HO_2 = CH_3CH_2O + H_2O_2$ | 2,50E+12 | 0,000 | 24000 |
| 149 | $CH_3CH_2O + M = CH_3HCO + H + M$ | 1,16E+35 | -5,890 | 25274 |
| 150 | $CH_3CH_2O + M = CH_3 + CH_2O + M$ | 1,35E+38 | -6,960 | 23800 |
| 151 | $CH_3CH_2O + CO = C_2H_5 + CO_2$ | 4,68E+02 | 3,160 | 5380 |
| 152 | $CH_3CH_2O + O_2 = CH_3HCO + HO_2$ | 4,00E+10 | 0,000 | 1100 |
| 153 | $CH_3CH_2O + H = CH_3 + CH_2OH$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 154 | $CH_3CH_2O + H = C_2H_4 + H_2O$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 155 | $CH_3CH_2O + OH = CH_3HCO + H_2O$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 156 | $CH_3CHOH + O_2 = CH_3HCO + HO_2$ | 4,82E+14 | 0,000 | 5017 |
| 157 | $CH_3CHOH + CH_3 = C_3H_6 + H_2O$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 158 | $CH_3CHOH + O = CH_3HCO + OH$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 159 | $CH_3CHOH + H = CH_3 + CH_2OH$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 160 | $CH_3CHOH + H = C_2H_4 + H_2O$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 161 | $CH_3CHOH + HO_2 = CH_3HCO + OH + OH$ | 4,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 162 | $CH_3CHOH + OH = CH_3HCO + H_2O$ | 5,00E+12 | 0,000 | 0 |
| 163 | $CH_3CHOH + M = CH_3HCO + H + M$ | 1,00E+14 | 0,000 | 25000 |
| 164 | $CH_3HCO + OH = CH_3CO + H_2O$ | 9,24E+06 | 1,500 | -962 |
| 165 | $CH_3HCO + OH = CH_2HCO + H_2O$ | 1,72E+05 | 2,400 | 815 |
| 166 | $CH_3HCO + OH = CH_3 + HCOOH$ | 3,00E+15 | -1,076 | 0 |
| 167 | $CH_3HCO + O = CH_3CO + OH$ | 1,77E+18 | -1,900 | 2975 |
| 168 | $CH_3HCO + O = CH_2HCO + OH$ | 3,72E+13 | -0,200 | 3556 |
| 169 | $CH_3HCO + H = CH_3CO + H_2$ | 4,66E+13 | -0,350 | 2988 |
| 170 | $CH_3HCO + H = CH_2HCO + H_2$ | 1,85E+12 | 0,400 | 5359 |
| 171 | $CH_3HCO + CH_3 = CH_3CO + CH_4$ | 3,90E-07 | 5,800 | 2200 |
| 172 | $CH_3HCO + CH_3 = CH_2HCO + CH_4$ | 2,45E+01 | 3,150 | 5727 |
| 173 | $CH_3HCO + HO_2 = CH_3CO + H_2O_2$ | 2,40E+19 | -2,200 | 14030 |
| 174 | $CH_3HCO + HO_2 = CH_2HCO + H_2O_2$ | 2,32E+11 | 0,400 | 14864 |
| 175 | $CH_3HCO + O_2 = CH_3CO + HO_2$ | 1,00E+14 | 0,000 | 42200 |
| 176 | $CH_2HCO + H = CH_3 + HCO$ | 5,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 177 | $CH_2HCO + H = CH_2CO + H_2$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 178 | $CH_2HCO + O = CH_2O + HCO$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 179 | $CH_2HCO + OH = CH_2CO + H_2O$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 180 | $CH_2HCO + O_2 = CH_2O + CO + OH$ | 3,00E+10 | 0,000 | 0 |
| 181 | $CH_2CHO + CH_3 = C_2H_5 + CO + H$ | 4,90E+14 | -0,500 | 0 |
| 182 | $CH_2CHO + HO_2 = CH_2O + HCO + OH$ | 7,00E+12 | 0,000 | 0 |
| 183 | $CH_2CHO + HO_2 = CH_3HCO + O_2$ | 3,00E+12 | 0,000 | 0 |
| 184 | $CH_2HCO = CH_3 + CO$ | 1,17E+43 | -9,830 | 43756 |
| 185 | $CH_2HCO = CH_2CO + H$ | 1,81E+43 | -9,610 | 45868 |
| 186 | $C_2H_6 + CH_3 = C_2H_5 + CH_4$ | 5,50E-01 | 4,000 | 8300 |
| 187 | $C_2H_6 + H = C_2H_5 + H_2$ | 5,40E+02 | 3,500 | 5210 |
| 188 | $C_2H_6 + O = C_2H_5 + OH$ | 3,00E+07 | 2,000 | 5115 |
| 189 | $C_2H_6 + OH = C_2H_5 + H_2O$ | 7,23E+06 | 2,000 | 864 |
| 190 | $C_2H_5 + H = C_2H_4 + H_2$ | 1,25E+14 | 0,000 | 8000 |
| 191 | $C_2H_5 + H = CH_3 + CH_3$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 192 | $C_2H_5 + H = C_2H_6$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 193 | $C_2H_5 + OH = C_2H_4 + H_2O$ | 4,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 194 | $C_2H_5 + O = CH_3 + CH_2O$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 195 | $C_2H_5 + HO_2 = C_2H_6 + O_2$ | 3,00E+12 | 0,000 | 0 |
| 196 | $C_2H_5 + HO_2 = CH_3 + CH_2O + OH$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 197 | $C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + HO_2$ | 2,89E+28 | -5,400 | 7585 |
| 198 | $C_2H_5 + O_2 = CH_3HCO + OH$ | 4,90E+11 | -0,480 | 8357 |
| 199 | $C_2H_4 + OH = C_2H_4OH$ | 1,29E+12 | 0,000 | -817 |
| 200 | $C_2H_4OH + O_2 = HOC_2H_4O_2$ | 1,00E+12 | 0,000 | -1100 |
| 201 | $HOC_2H_4O_2 = CH_2O + CH_2O + OH$ | 6,00E+10 | 0,000 | 24500 |
| 202 | $C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$ | 3,36E-07 | 6,000 | 1692 |
| 203 | $C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$ | 2,02E+13 | 0,000 | 5936 |
| 204 | $C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$ | 1,02E+07 | 1,880 | 179 |

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|---|----------|---------|--------|
| 205 | $C_2H_4 + O = CH_2HCO + H$ | 3,39E+06 | 1,880 | 179 |
| 206 | $C_2H_4 + CH_3 = C_2H_3 + CH_4$ | 6,62E+00 | 3,700 | 9500 |
| 207 | $C_2H_4 + H + M = C_2H_5 + M$ | 1,08E+12 | 0,454 | 1822 |
| | Limite a baixa pressão | 1,11E+34 | -5,000 | 4448 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 1, T^{***} = 1,00E - 15, T^* = 95, T^{**} = 200$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: | | | |
| | $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | |
| 208 | $C_2H_4 + M = C_2H_2 + H_2 + M$ | 1,80E+14 | 0,000 | 87000 |
| 209 | $C_2H_3 + H + M = C_2H_4 + M$ | 6,10E+12 | 0,270 | 280 |
| | Limite a baixa pressão | 9,80E+29 | -3,860 | 3320 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 0,782, T^{***} = 208, T^* = 2663, T^{**} = 6095$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$ | | | |
| 210 | $C_2H_3 + H = C_2H_2 + H_2$ | 9,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 211 | $C_2H_3 + O = CH_2CO + H$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 212 | $C_2H_3 + O_2 = CH_2O + HCO$ | 1,70E+29 | -5,312 | 6500 |
| 213 | $C_2H_3 + O_2 = CH_2HCO + O$ | 5,50E+14 | -0,611 | 5260 |
| 214 | $C_2H_3 + O_2 = C_2H_2 + HO_2$ | 2,12E-06 | 6,000 | 9484 |
| 215 | $C_2H_3 + OH = C_2H_2 + H_2O$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 216 | $C_2H_3 + C_2H = C_2H_2 + C_2H_2$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 217 | $C_2H_3 + CH = CH_2 + C_2H_2$ | 5,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 218 | $C_2H_3 + CH_3 = CH_2CHCH_2 + H$ | 4,73E+02 | 3,700 | 5677 |
| 219 | $C_2H_3 + CH_3 = C_3H_6$ | 4,46E+56 | -13,000 | 13865 |
| 220 | $C_2H_3 + CH_3 = C_2H_2 + CH_4$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 221 | $C_2H_2 + OH = C_2H + H_2O$ | 3,37E+07 | 2,000 | 14000 |
| 222 | $C_2H_2 + OH = HCCOH + H$ | 5,04E+05 | 2,300 | 13500 |
| 223 | $C_2H_2 + OH = CH_2CO + H$ | 2,18E-04 | 4,500 | -1000 |
| 224 | $C_2H_2 + OH = CH_3 + CO$ | 4,83E-04 | 4,000 | -2000 |
| 225 | $HCCOH + H = CH_2CO + H$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 226 | $C_2H_2 + O = CH_2 + CO$ | 6,12E+06 | 2,000 | 1900 |
| 227 | $C_2H_2 + O = HCCO + H$ | 1,43E+07 | 2,000 | 1900 |
| 228 | $C_2H_2 + O = C_2H + OH$ | 3,16E+15 | -0,600 | 15000 |
| 229 | $C_2H_2 + CH_3 = C_2H + CH_4$ | 1,81E+11 | 0,000 | 17289 |
| 230 | $C_2H_2 + O_2 = HCCO + OH$ | 4,00E+07 | 1,500 | 30100 |
| 231 | $C_2H_2 + M = C_2H + H + M$ | 4,20E+16 | 0,000 | 107000 |
| 232 | $C_2H_2 + H + M = C_2H_3 + M$ | 3,11E+11 | 0,580 | 2589 |
| | Limite a baixa pressão | 2,25E+40 | -7,269 | 6577 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 1, T^{***} = 1,00E - 15, T^* = 675, T^{**} = 1,00E + 15$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: | | | |
| | $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | |
| 233 | $CHOCHO + M = CH_2O + CO + M$ | 4,27E+12 | 0,000 | 50600 |
| 234 | $CHOCHO = CO + CO + H_2$ | 4,07E+42 | -8,500 | 69278 |
| 235 | $CHOCHO + OH = HCO + CO + H_2O$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 236 | $CHOCHO + O = HCO + CO + OH$ | 7,24E+12 | 0,000 | 1970 |
| 237 | $CHOCHO + H = CH_2O + HCO$ | 1,00E+12 | 0,000 | 0 |
| 238 | $CHOCHO + HO_2 = HCO + CO + H_2O_2$ | 1,70E+12 | 0,000 | 10700 |
| 239 | $CHOCHO + CH_3 = HCO + CO + CH_4$ | 1,74E+12 | 0,000 | 8440 |
| 240 | $CHOCHO + O_2 = HCO + CO + HO_2$ | 1,00E+14 | 0,000 | 37000 |
| 241 | $CH_3CO + M = CH_3 + CO + M$ | 3,00E+12 | 0,000 | 16722 |
| 242 | $CH_2CO + O = CO_2 + CH_2$ | 1,75E+12 | 0,000 | 1350 |
| 243 | $CH_2CO + H = CH_3 + CO$ | 2,71E+04 | 2,750 | 714 |
| 244 | $CH_2CO + H = HCCO + H_2$ | 2,00E+14 | 0,000 | 8000 |
| 245 | $CH_2CO + O = HCCO + OH$ | 1,00E+13 | 0,000 | 8000 |
| 246 | $CH_2CO + OH = HCCO + H_2O$ | 1,00E+13 | 0,000 | 2000 |
| 247 | $CH_2CO + OH = CH_2OH + CO$ | 3,73E+12 | 0,000 | -1013 |
| 248 | $CH_2CO + M = CH_2 + CO + M$ | 3,00E+14 | 0,000 | 70980 |
| 249 | $C_2H + H_2 = C_2H_2 + H$ | 4,09E+05 | 2,390 | 864,3 |
| 250 | $C_2H + O = CH + CO$ | 5,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 251 | $C_2H + OH = HCCO + H$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 252 | $C_2H + O_2 = CO + CO + H$ | 9,04E+12 | 0,000 | -457 |
| 253 | $HCCO + C_2H_2 = H_2CCCH + CO$ | 1,00E+11 | 0,000 | 3000 |
| 254 | $HCCO + H = CH_2 + CO$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 255 | $HCCO + O = H + CO + CO$ | 8,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 256 | $HCCO + O = CH + CO_2$ | 2,95E+13 | 0,000 | 1113 |
| 257 | $HCCO + O_2 = HCO + CO + H$ | 2,50E+08 | 1,000 | 0 |
| 258 | $HCCO + O_2 = CO_2 + HCO$ | 2,40E+11 | 0,000 | -854 |
| 259 | $HCCO + CH = C_2H_2 + CO$ | 5,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 260 | $HCCO + HCCO = C_2H_2 + CO + CO$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 261 | $HCCO + OH = C_2O + H_2O$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |

| Número | Reação | A | β | E |
|--------------------------------------|--|----------|---------|-------|
| 262 | $C_2O + H = CH + CO$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 263 | $C_2O + O = CO + CO$ | 5,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 264 | $C_2O + OH = CO + CO + H$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 265 | $C_2O + O_2 = CO + CO + O$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| Submecanismo do Hidrocarboneto C_3 | | | | |
| 266 | $C_3H_8 + M = C_2H_5 + CH_3 + M$ | 7,90E+22 | -1,800 | 88629 |
| | Limite a baixa pressão | 7,24E+27 | -2,880 | 67448 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 1, T^{***} = 1,00E - 15, T^* = 1500, T^{**} = 1,00E + 15$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: | | | |
| | $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | |
| 267 | $C_3H_8 + HO_2 = CH_2CH_2CH_3 + H_2O_2$ | 4,76E+04 | 2,550 | 16492 |
| 268 | $C_3H_8 + HO_2 = CH_3CHCH_3 + H_2O_2$ | 9,64E+03 | 2,600 | 13909 |
| 269 | $C_3H_8 + OH = CH_2CH_2CH_3 + H_2O$ | 3,16E+07 | 1,800 | 934 |
| 270 | $C_3H_8 + OH = CH_3CHCH_3 + H_2O$ | 7,08E+06 | 1,900 | -159 |
| 271 | $C_3H_8 + O = CH_2CH_2CH_3 + OH$ | 3,73E+06 | 2,400 | 5504 |
| 272 | $C_3H_8 + O = CH_3CHCH_3 + OH$ | 5,48E+05 | 2,500 | 3139 |
| 273 | $C_3H_8 + H = CH_3CHCH_3 + H_2$ | 1,30E+06 | 2,400 | 4471 |
| 274 | $C_3H_8 + H = CH_2CH_2CH_3 + H_2$ | 1,33E+06 | 2,540 | 6756 |
| 275 | $C_3H_8 + CH_3 = CH_2CH_2CH_3 + CH_4$ | 9,04E-01 | 3,650 | 7153 |
| 276 | $C_3H_8 + CH_3 = CH_3CHCH_3 + CH_4$ | 1,51E+00 | 3,460 | 5480 |
| 277 | $C_3H_8 + C_2H_3 = CH_3CHCH_3 + C_2H_4$ | 1,00E+03 | 3,100 | 8830 |
| 278 | $C_3H_8 + C_2H_3 = CH_2CH_2CH_3 + C_2H_4$ | 6,00E+02 | 3,300 | 10500 |
| 279 | $C_3H_8 + C_2H_5 = CH_3CHCH_3 + C_2H_6$ | 1,51E+00 | 3,460 | 7470 |
| 280 | $C_3H_8 + C_2H_5 = CH_2CH_2CH_3 + C_2H_6$ | 9,03E-01 | 3,650 | 9140 |
| 281 | $C_3H_8 + CH_2CHCH_2 = C_3H_6 + CH_2CH_2CH_3$ | 2,35E+02 | 3,300 | 19842 |
| 282 | $C_3H_8 + CH_2CHCH_2 = C_3H_6 + CH_3CHCH_3$ | 7,83E+01 | 3,300 | 18169 |
| 283 | $CH_2CH_2CH_3 + M = C_2H_4 + CH_3 + M$ | 1,23E+13 | -0,100 | 30202 |
| | Limite a baixa pressão | 5,49E+49 | -10,000 | 35766 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 2,17, T^{***} = 1,00E - 15, T^* = 251, T^{**} = 1185$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: | | | |
| | $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | |
| 284 | $C_3H_6 + H + M = CH_3CHCH_3 + M$ | 5,70E+09 | 1,160 | 874 |
| | Limite a baixa pressão | 1,64E+54 | -11,100 | 9364 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 1, T^{***} = 1,00E - 15, T^* = 260, T^{**} = 3000$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: | | | |
| | $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$ | | | |
| 285 | $CH_2CH_2CH_3 + O_2 = C_3H_6 + H_2O_2$ | 1,88E+20 | -2,690 | 7109 |
| 286 | $CH_3CHCH_3 + O_2 = C_3H_6 + H_2O_2$ | 3,83E+26 | -4,440 | 7724 |
| 287 | $CH_3CHCH_3 + H = C_2H_5 + CH_3$ | 5,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 288 | $CH_2CH_2CH_3 + H = C_2H_5 + CH_3$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 289 | $CH_2CH_2CH_3 + HO_2 = C_3H_8 + O_2$ | 3,00E+12 | 0,000 | 0 |
| 290 | $CH_3CHCH_3 + HO_2 = C_3H_8 + O_2$ | 3,00E+12 | 0,000 | 0 |
| 291 | $HCCCHCH_3 + H = C_3H_6$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 292 | $CH_2CCH_3 + H = C_3H_6$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 293 | $C_3H_6 = C_2H_2 + CH_4$ | 2,50E+12 | 0,000 | 70000 |
| 294 | $C_3H_6 = H_2CCCH_2 + H_2$ | 3,00E+13 | 0,000 | 80000 |
| 295 | $C_3H_6 + HO_2 = CH_2CHCH_2 + H_2O_2$ | 9,64E+03 | 2,600 | 13910 |
| 296 | $C_3H_6 + OH = CH_2CHCH_2 + H_2O$ | 3,12E+06 | 2,000 | -298 |
| 297 | $C_3H_6 + OH = CH_2CCH_3 + H_2O$ | 1,11E+06 | 2,000 | 1451 |
| 298 | $C_3H_6 + OH = HCCCHCH_3 + H_2O$ | 2,11E+06 | 2,000 | 2778 |
| 299 | $C_3H_6 + O = CH_3CHCO + H + H$ | 5,01E+07 | 1,760 | 76 |
| 300 | $C_3H_6 + O = C_2H_5 + HCO$ | 1,58E+07 | 1,760 | -1216 |
| 301 | $C_3H_6 + O = CH_2CHCH_2 + OH$ | 5,24E+11 | 0,700 | 5884 |
| 302 | $C_3H_6 + O = HCCCHCH_3 + OH$ | 1,20E+11 | 0,700 | 8959 |
| 303 | $C_3H_6 + O = CH_2CCH_3 + OH$ | 6,03E+10 | 0,700 | 7632 |
| 304 | $C_3H_6 + H = C_2H_4 + CH_3$ | 7,23E+12 | 0,000 | 1302 |
| 305 | $C_3H_6 + H = CH_2CHCH_2 + H_2$ | 1,73E+05 | 2,500 | 2492 |
| 306 | $C_3H_6 + H = CH_2CCH_3 + H_2$ | 4,09E+05 | 2,500 | 9794 |
| 307 | $C_3H_6 + H = HCCCHCH_3 + H_2$ | 8,04E+05 | 2,500 | 12284 |
| 308 | $C_3H_6 + CH_3 = CH_2CHCH_2 + CH_4$ | 2,22E+00 | 3,500 | 5675 |
| 309 | $C_3H_6 + CH_3 = CH_2CCH_3 + CH_4$ | 8,43E-01 | 3,500 | 11656 |
| 310 | $C_3H_6 + CH_3 = HCCCHCH_3 + CH_4$ | 1,35E+00 | 3,500 | 12848 |
| 311 | $C_3H_6 + HCO = CH_2CHCH_2 + CH_2O$ | 1,08E+07 | 1,900 | 17010 |
| 312 | $CH_3CHCO + OH = CH_2CHCO + H_2O$ | 4,00E+06 | 2,000 | 0 |
| 313 | $CH_3CHCO + O = CH_2CHCO + OH$ | 7,60E+08 | 1,500 | 8500 |
| 314 | $CH_3CHCO + H = CH_2CHCO + H_2$ | 2,00E+05 | 2,500 | 2500 |
| 315 | $CH_3CHCO + H = C_2H_5 + CO$ | 2,00E+13 | 0,000 | 2000 |
| 316 | $CH_3CHCO + O = CH_3 + HCO + CO$ | 3,00E+07 | 2,000 | 0 |

| Número | Reação | A | β | E |
|--------|--|----------|---------|-------|
| 317 | $CH_2CHCHO + OH = CH_2CHCO + H_2O$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 318 | $CH_2CHCHO + O = CH_2CHCO + OH$ | 7,24E+12 | 0,000 | 1970 |
| 319 | $CH_2CHCHO + O = CH_2CO + HCO + H$ | 5,01E+07 | 1,760 | 76 |
| 320 | $CH_2CHCHO + H = CH_2CHCO + H_2$ | 3,98E+13 | 0,000 | 4200 |
| 321 | $CH_2CHCHO + H = C_2H_4 + HCO$ | 2,00E+13 | 0,000 | 3500 |
| 322 | $CH_2CHCHO + O_2 = CH_2CHCO + HO_2$ | 3,00E+13 | 0,000 | 36000 |
| 323 | $CH_2CHCO = C_2H_3 + CO$ | 1,00E+14 | 0,000 | 34000 |
| 324 | $CH_2CHCO + O = C_2H_3 + CO_2$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 325 | $CH_2CHCH_2 + O_2 = CH_2CHCHO + OH$ | 1,82E+13 | -0,410 | 22859 |
| 326 | $CH_2CHCH_2 + O_2 = H_2CCCH_2 + HO_2$ | 4,99E+15 | -1,400 | 22428 |
| 327 | $CH_2CHCH_2 + O_2 = CH_2HCO + CH_2O$ | 1,06E+10 | 0,340 | 12838 |
| 328 | $CH_2CHCH_2 + O_2 = C_2H_2 + CH_2O + OH$ | 2,78E+25 | -4,800 | 15468 |
| 329 | $CH_2CHCH_2 + HO_2 = CH_2CHCH_2O + OH$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 330 | $CH_2CHCH_2 + HO_2 = C_3H_6 + O_2$ | 3,00E+12 | 0,000 | 0 |
| 331 | $CH_2CHCH_2 + OH = H_2CCCH_2 + H_2O$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 332 | $CH_2CHCH_2 + H = H_2CCCH_2 + H_2$ | 5,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 333 | $CH_2CHCH_2 + H = C_3H_6$ | 1,88E+26 | -3,600 | 5468 |
| 334 | $CH_2CHCH_2 + O = CH_2CHCHO + H$ | 1,81E+14 | 0,000 | 0 |
| 335 | $CH_2CHCH_2 + CH_3 = H_2CCCH_2 + CH_4$ | 3,02E+12 | -0,320 | -131 |
| 336 | $HCCHCH_3 + O_2 = CH_3HCO + HCO$ | 1,09E+23 | -3,290 | 3892 |
| 337 | $HCCHCH_3 + O_2 = CH_3CHCO + H + O$ | 1,60E+15 | -0,780 | 3135 |
| 338 | $HCCHCH_3 + O = CH_3CHCO + H$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 339 | $HCCHCH_3 + H = H_3CCCH + H_2$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 340 | $HCCHCH_3 + OH = H_3CCCH + H_2O$ | 1,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 341 | $HCCHCH_3 + H = CH_2CHCH_2 + H$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 342 | $CH_2CCH_3 + H = CH_2CHCH_2 + H$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 343 | $CH_2CCH_3 + O_2 = CH_3CO + CH_2O$ | 1,09E+22 | -3,290 | 3892 |
| 344 | $CH_2CCH_3 + O = CH_2CO + CH_3$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 345 | $CH_2CCH_3 + H = H_3CCCH + H_2$ | 4,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 346 | $CH_2CCH_3 + OH = H_3CCCH + H_2O$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 347 | $CH_2CHCH_2O + O_2 = CH_2CHCHO + HO_2$ | 4,00E+10 | 0,000 | 1100 |
| 348 | $CH_2CHCH_2O + CO = CH_2CHCH_2 + CO_2$ | 4,68E+02 | 3,160 | 5380 |
| 349 | $CH_2CHCH_2O + H = H_2CCCH_2 + H_2O$ | 3,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 350 | $CH_2CHCHO + H + M = CH_2CHCH_2O + M$ | 5,40E+11 | 0,454 | 2600 |
| | Limite a baixa pressão | 1,50E+30 | -4,800 | 5560 |
| | Parâmetros da forma de Troe: | | | |
| | $a = 0,78, T^{***} = 94, T^* = 1555, T^{**} = 4200$ | | | |
| | Eficiência do elemento M: $H_2O = 5$ | | | |
| 351 | $H_2CCCH_2 + H = H_2CCCH + H_2$ | 2,00E+07 | 2,000 | 5000 |
| 352 | $H_2CCCH_2 + O = C_2H_4 + CO$ | 1,34E+07 | 1,880 | 179 |
| 353 | $H_2CCCH_2 + OH = H_2CCCH + H_2O$ | 1,00E+07 | 2,000 | 1000 |
| 354 | $H_2CCCH_2 + CH_3 = H_2CCCH + CH_4$ | 1,50E+00 | 3,500 | 5600 |
| 355 | $H_2CCCH_2 = H_3CCCH$ | 1,48E+13 | 0,000 | 60401 |
| 356 | $H_3CCCH + H = H_2CCCH + H_2$ | 2,00E+07 | 2,000 | 5000 |
| 357 | $H_3CCCH + O = C_2H_4 + CO$ | 1,50E+13 | 0,000 | 2102 |
| 358 | $H_3CCCH + OH = H_2CCCH + H_2O$ | 1,00E+07 | 2,000 | 1000 |
| 359 | $H_3CCCH + CH_3 = H_2CCCH + CH_4$ | 1,50E+00 | 3,500 | 5600 |
| 360 | $H_3CCCH + H = CH_3 + C_2H_2$ | 5,12E+10 | 1,000 | 2060 |
| 361 | $H_3CCCH + H + M = CH_2CCH_3 + M$ | 6,50E+12 | 0,000 | 2000 |
| 362 | $H_2CCCH_2 + H + M = CH_2CHCH_2 + M$ | 1,20E+11 | 0,690 | 3007 |
| 363 | $H_2CCCH_2 + H + M = CH_2CCH_3 + M$ | 8,49E+12 | 0,000 | 2000 |
| 364 | $H_2CCCH + O_2 = CH_2CO + HCO$ | 3,00E+10 | 0,000 | 2868 |
| 365 | $H_2CCCH + O = CH_2O + C_2H$ | 1,40E+14 | 0,000 | 0 |
| 366 | $H_2CCCH + H = C_3H_2 + H_2$ | 5,00E+13 | 0,000 | 1000 |
| 367 | $H_2CCCH + OH = C_3H_2 + H_2O$ | 2,00E+13 | 0,000 | 0 |
| 368 | $H_2CCCH + H + M = H_2CCCH_2 + M$ | 1,66E+15 | -0,370 | 0 |
| | Eficiência do elemento M: | | | |
| | $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2, O_2 = 2, C_2H_2 = 2$ | | | |
| 369 | $H_2CCCH + H + M = H_3CCCH + M$ | 1,66E+15 | -0,370 | 0 |
| | Eficiência do elemento M: | | | |
| | $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2, O_2 = 2, C_2H_2 = 2$ | | | |
| 370 | $C_3H_2 + O_2 = HCCO + CO + H$ | 2,00E+12 | 0,000 | 1000 |
| 371 | $C_3H_2 + O = C_2H_2 + CO$ | 1,00E+14 | 0,000 | 0 |
| 372 | $C_3H_2 + OH = C_2H_2 + HCO$ | 5,00E+13 | 0,000 | 0 |

^c Reação *fall-off* na forma de Lindemann-Hinshelwood: $k = k_0[M]/(1 + k_0[M]/k_\infty)$, onde k_∞ é obtido da Equação A.2 e k_0 é obtido no limite a baixa pressão.

^d Reação *fall-off* na forma de Troe: $k = k_0[M]/(1 + k_0[M]/k_\infty)F$, onde k_∞ é obtido da Equação A.2, k_0 é obtido no limite a baixa pressão, $\log F = \{1 + [\kappa/(N - d\kappa)]^2\}^{-1} \log F_{cent}$, $\kappa = \log(k_0[M]/k_\infty) + C$, $C = -0,4 - 0,67 \log F_{cent}$, $N = 0,75 - 1,27 \log F_{cent}$, $d = 0,14$, $F_{cent} = (1 - a) \exp(-T/T^{***}) + a \exp(-T/T^*) + \exp(-T^{**}/T)$.

Referências Bibliográficas

- Agência EFE S. A. Lula inaugura em MG primeira usina do mundo movida a etanol. Consultado em: 19 de Janeiro de 2010, <http://www.google.com/hostednews/epa/article/ALeqM5gQYIcPLja_K1hJzP8e6D_pLghFWA>, 2010.
- ALDREDGE, R. C. Turbulent flame propagation with large chemical-heat release. *Applied Mathematical Modelling*, v. 33, p. 2607–2629, 2009.
- ALIM, M. A.; MALALASEKERA, W. Transport and chemical kinetics of H₂/N₂ jet flame: a flamelet modelling approach with NO_x prediction. *Journal of Naval Architecture and Marine Engineering*, v. 1, p. 33–40, 2005.
- ANDREIS, G. S. L.; CARPES, C. Q.; VAZ, F. A.; DE BORTOLI, A. L. Bioethanol: its production from cassava and its burning based on reduced kinetic mechanisms. IV CBEE - Congresso Brasileiro em Eficiência Energética, Juiz de Fora, Minas Gerais, agosto de 2011, ISBN: 9788560106011, 2011.
- BARLOW, R.; FRANK, J. Piloted CH₄/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.
- BAURLE, R. A. Modeling of high speed reacting flows: established practices and future challenges. 42nd AIAA (American Institute of Aeronautics and Astronautics) Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, p. 1–15, 2004.
- BENIM, A. C.; SYED, K. J. Laminar flamelet modelling of turbulent premixed combustion. *Applied Mathematical Modelling*, v. 22, p. 113–136, 1998.
- BIKAS, G. *Kinetic Mechanisms for Hydrocarbon Ignition*. Tese (Doutorado) — Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, 2001.
- BILGER, R. W. *Turbulent Flows with Nonpremixed Reactants*. In: *Turbulent Reacting Flows*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 1980. (Topics in Applied Physics, v. 44).
- BILGER, R. W. A mixture fraction framework for the theory and modeling of droplets and sprays. *Combustion and Flame*, 2010.
- BOERSMA, B. J.; LELE, S. K. Large eddy simulation of compressible turbulent jets. *Center for Turbulence Research, Annual Research Briefs*, p. 365–377, 1999.
- BP Statistical Review. Statistical review 2011. Consultado em: 18 de Outubro de 2011, <<http://www.bp.com/statisticalreview>>, 2011.

- 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.
- BYKOV, V.; MAAS, U. Problem adapted reduced models based on reaction-diffusion manifolds (REDIMs). *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 32, p. 561–568, 2009.
- CAREY, F. A. *Organic Chemistry*. 5th. [S.l.]: The McGraw-Hill Companies, Inc., 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.
- CHENG, W.-H.; KUNG, H. H. *Methanol Production and Use*. [S.l.]: CRC Press, 1994. (Chemical Industries, v. 57).
- CLAVIN, P.; WILLIAMS, F. A. Dynamics of planar gaseous detonations near Chapman-Jouguet conditions for small heat release. *Combustion Theory and Modelling*, v. 6, n. 1, p. 127–139, 2002.
- CURRAN, H. J.; GAFFURI, P.; PITZ, W. J.; WESTBROOK, C. K. A comprehensive modeling study of iso-octane oxidation. *Combustion and Flame*, v. 129, p. 253–280, 2002.
- DE BORTOLI, A. L. *Introdução à Dinâmica de Fluidos Computacional*. [S.l.]: Editora da Universidade - UFRGS, 2000.
- DE BORTOLI, A. L. Large eddy simulation of a confined jet diffusion flame using a finite difference method. *Progress in Computational Fluid Dynamics*, v. 8, n. 6, p. 379–383, 2008.
- DE BORTOLI, A. L.; ANDREIS, G. S. L. Asymptotic analysis for coupled hydrogen, carbon monoxide, methanol and ethanol reduced kinetic mechanisms. *Latin American Applied Research*, aceito para publicação, 2011.
- DE BORTOLI, A. L.; LORENZZETTI, G. S. *Introdução à Combustão*. [S.l.]: Biblioteca Nacional, número de registro 513.299, livro 973, folha 143, p. 1–134, 2010.
- DE BORTOLI, A. L.; VAZ, F. A.; LORENZZETTI, G. S.; MARTINS, I. Systematic reduction of combustion reaction mechanisms of common hydrocarbons and oxygenated fuels. *AIP - American Institute of Physics Conference Proceedings of ICNAAM*, v. 1281, p. 558–561, 2010.
- DEMIRBAS, A. *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. [S.l.]: Springer-Verlag London Limited, 2008.
- DEMIRBAS, A. *Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs*. [S.l.]: Springer-Verlag London Limited, 2009.
- DEMIRBAS, A. *Biohydrogen: For Future Engine Fuel Demands*. [S.l.]: Springer-Verlag London Limited, 2009.
- DIMOTAKIS, P. E. Turbulent mixing. *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 37, p. 329–356, 2005.
- DINESH, K. K. J. R.; SAVILL, A. M.; JENKINS, K. W.; KIRKPATRICK, M. P. LES of intermittency in a turbulent round jet with different inlet conditions. *Computers & Fluids*, v. 39, p. 1685–1695, 2010.

- FERNÁNDEZ-TARRAZO, E.; SÁNCHEZ, A.; LIÑÁN, A.; WILLIAMS, F. A simple one-step chemistry model for partially premixed hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame*, v. 147, p. 32–38, 2006.
- FERZIGER, J. H.; PERIĆ, M. *Computational Methods for Fluid Dynamics*. 3rd. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2002.
- FLOYD, J. E. *Multi-Parameter, Multiple Fuel Mixture Fraction Combustion Model for Fire Dynamics Simulator*. [S.l.]: U.S. Department of Commerce Building and Fire Research Laboratory National Institute of Standards and Technology, 2008.
- FRANK-KAMENETSKII, D. A. *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*. [S.l.]: USSR Academy of Science Press, Moscow-Leningrad, 1947.
- GARNIER, E.; ADAMS, N.; SAGAUT, P. *Large Eddy Simulation for Compressible Flows*. [S.l.]: Springer, 2009.
- GERMANO, M. Differential filters for the large eddy numerical simulation of turbulent flows. *Physics of Fluids*, v. 29, n. 6, p. 1755–1757, 1986.
- GERMANO, M. Differential filters of elliptic type. *Physics of Fluids*, v. 29, n. 6, p. 1757–1758, 1986.
- 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.
- GLASSMAKER, N. J. Intrinsic low-dimensional manifold method for rational simplification of chemical kinetics. *University of Notre Dame, Department of Aerospace and Mechanical Engineering*. Consultado em: 13 de Julho de 2010, <<http://www.nd.edu/~powers/nick.glassmaker.pdf>>, p. 1–37, 1999.
- 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.
- GOTTLIEB, S.; SHU, C. W. Total variation diminishing Runge-Kutta schemes. *Mathematics of Computation*, v. 67, n. 221, p. 73–85, 1998.
- GRIFFITHS, J. F. Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 21, p. 25–107, 1995.
- GUERMOND, J.-L.; ODEN, J. T.; PRUDHOMME, S. Mathematical perspectives on large eddy simulation models for turbulent flows. *Journal of Mathematical Fluid Mechanics*, v. 6, p. 194–248, 2004.
- HAAS, M. J.; FOGLIA, T. A. *Alternate feedstocks and technologies for biodiesel production*. In: *The Biodiesel Handbook*. [S.l.]: AOCS Press, 2005.
- HABIB, M. A.; ELSHAFEI, M.; DAJANI, M. Influence of combustion parameters on NO_x production in an industrial boiler. *Computers & Fluids*, v. 37, p. 12–23, 2008.
- HARTEN, A. High resolution schemes for hyperbolic conservation laws. *Journal of Computational Physics*, v. 135, p. 260–278, 1997.
- HE, L. Analysis of compressibility effects on Darrieus-Landau instability of deflagration wave. *Europhysics Letters*, v. 49, n. 5, p. 576–582, 2000.
- HIGMAN, C.; BURGT, M. V. D. *Gasification*. [S.l.]: Elsevier Science, USA, 2003.

- HIRSCHFELDER, J. O.; CURTISS, C. F.; BYRD, R. B. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1969.
- HORDESKI, M. F. *Alternative Fuels: The Future of Hydrogen*. 2nd. [S.l.]: The Fairmont Press, Inc., 2008.
- JIANG, B.; LIANG, H.; HUANG, G.; LI, X. Study on NO_x formation in CH₄/air jet combustion. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 14, n. 6, p. 723–728, 2006.
- JIANG, X.; LAI, C.-H. *Numerical Techniques for Direct and Large-Eddy Simulations*. [S.l.]: Taylor and Francis Group, 2009.
- KAWAI, S.; LELE, S. K. Large-eddy simulation of jet mixing in a supersonic turbulent crossflow. *Center for Turbulence Research, Annual Research Briefs*, p. 139–151, 2008.
- KEE, R. J.; COLTRIN, M. E.; GLARBORG, P. *Chemically Reacting Flow: Theory and Practice*. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- KEMPF, A. LES validation from experiments. *Flow, Turbulence and Combustion*, v. 80, p. 351–373, 2008.
- 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.
- KEMPF, A.; LINDSTEDT, R. P.; JANICKA, J. Large-eddy simulation of a bluff-body stabilized nonpremixed flame. *Combustion and Flame*, v. 144, p. 170–189, 2006.
- KLEIN, R. *Numerics in Combustion*. In: *Introduction to Turbulent Combustion*. [S.l.]: Von Karman Institute for Fluid Dynamics, Belgium, 1999.
- KNOTHE, G. *Introduction: What is biodiesel?* In: *The Biodiesel Handbook*. [S.l.]: AOCS Press, 2005.
- KÖNIG, K.; MAAS, U. Sensitivity of intrinsic low-dimensional manifolds with respect to kinetic data. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 30, p. 1317–1323, 2005.
- KÖNIG, K.; MAAS, U. On-demand generation of reduced mechanisms based on hierarchically extended intrinsic low-dimensional manifolds in generalized coordinates. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 32, p. 553–560, 2009.
- KUO, K. K. *Principles of Combustion*. 2nd. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- LAVERGNE, G. *Two-phase Flows in Combustion Systems*. 2009. SUPAERO, ONERA.
- LAW, C. K. *Combustion Physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.
- LAWN, C. J. Lifted flames on fuel jets in co-flowing air. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 35, p. 1–30, 2009.
- LEDERLIN, T.; PITSCH, H. Large-eddy simulation of an evaporating and reacting spray. *Center for Turbulence Research, Annual Research Briefs*, p. 479–490, 2008.
- LEER, B. V. Towards the ultimate conservative difference scheme II. Monotonicity and conservation combined in a second-order scheme. *Journal of Computational Physics*, v. 14, n. 4, p. 361–370, 1974.

- LESIEUR, M.; MÉTAIS, O.; COMTE, P. *Large-Eddy Simulations of Turbulence*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005.
- LEUNG, K. M.; LINDSTEDT, R. P. Detailed kinetic modeling of C₁-C₃ alkane diffusion flames. *Combustion and Flame*, v. 102, p. 129–160, 1995.
- LEWIS, B.; VON ELBE, G. *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. 2nd. [S.l.]: Academic Press Inc., New York, 1961.
- LI, S. C.; WILLIAMS, F. A. NO_x formation in two-stage methane-air flames. *Combustion and Flame*, v. 118, n. 3, p. 399–414, 1999.
- 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 Structure of Diffusion Flames*. In: *Fluid Dynamical Aspects of Combustion Theory*. [S.l.]: Longman Scientific & Technical, 1991.
- LINDSTEDT, R. P.; MEYER, M. P. A dimensionally reduced reaction mechanism for methanol oxidation. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 29, p. 1395–1402, 2002.
- LIU, Y.; LAU, K. S.; CHAN, C. K.; GUO, Y. C.; LIN, W. Y. Structures of scalar transport in 2D transitional jet diffusion flames by LES. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 46, p. 3841–3851, 2003.
- LORENZZETTI, G. S.; DE BORTOLI, A. L.; MARCZAK, L. D. F. Modeling and solution of methane jet diffusion flames. *VETOR*, v. 16, n. 2, p. 38–48, 2006.
- LORENZZETTI, G. S.; DE BORTOLI, A. L.; MARCZAK, L. D. F. Existence of solutions for the Eulerian flamelet model equations. *Mathematical and Computer Modelling*, DOI: 10.1016/j.mcm.2011.05.053, 2011.
- LORENZZETTI, G. S.; DE BORTOLI, A. L.; MARCZAK, L. D. F. A numerical method for the solution of confined co-flowing jet diffusion flames. *Latin American Applied Research*, aceito para publicação, 2011.
- LORENZZETTI, G. S.; VAZ, F. A.; DE BORTOLI, A. L. Development of reduction reaction mechanisms for the hydrogen and methanol. *Mathematical and Computer Modelling*, DOI: 10.1016/j.mcm.2011.08.049, 2011.
- LU, T.; LAW, C. K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n-heptane and iso-octane. *Combustion and Flame*, v. 144, p. 24–36, 2006.
- MAAS, U. Efficient calculation of intrinsic low-dimensional manifolds for the simplification of chemical kinetics. *Computing and Visualization in Science*, v. 1, p. 69–81, 1998.
- MALISKA, C. R. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. [S.l.]: Livro Técnico e Científico, Rio de Janeiro, 1995.
- 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.
- MEHL, M.; CURRAN, H. J.; PITZ, W. J.; WESTBROOK, C. K. ic8_ver3_mech.txt. Consultado em: 6 de Junho de 2011, <https://www-pls.llnl.gov/?url=science_and_technology-chemistry-combustion-prf>, 2009.

- MOUSDALE, D. M. *Biofuels: Biotechnology, Chemistry, and Sustainable Development*. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2008.
- MÜLLER, C. M.; PETERS, N. *Reduced Kinetic Mechanisms for Premixed Methanol Flames. In: Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993. (Lecture Notes in Physics).
- MÜLLER, C. M.; SESHADRI, K.; CHEN, J. Y. *Reduced kinetic mechanisms for counter-flow methanol diffusion flames. In: Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993. (Lecture Notes in Physics).
- OLSSON, L. *Biofuels*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg New York, 2007. (Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology, v. 108).
- PAIK, S.; NGUYEN, H. D. Flow and heat transfer in a molten soil pool induced by electromagnetic fields generated by thermal plasmas. *International Journal of Engineering Science*, v. 33, n. 5, p. 641–657, 1995.
- PANDEY, A. *Handbook of Plant-Based Biofuels*. [S.l.]: Taylor & Francis Group, 2009.
- 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. *Systematic reduction of flame kinetics: Principles and Details. In: Dynamics of Reactive Systems. Part I: Flames*. [S.l.]: Progress in Astronautics and Aeronautics, American Institute of Astronautics and Aeronautics, Monmouth Junction, 1988.
- 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. Four lectures on turbulent combustion. *Ercoftac Summer School, Aachen, Germany. Consultado em: 15 de Julho de 2010, <http://www.itv.rwth-aachen.de/fileadmin/LehreSeminar/Combustion/SummerSchool97_ueberarbeit.pdf>*, 1997.
- PETERS, N. *Turbulent Combustion*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006.
- PETERS, N. Multiscale combustion and turbulence. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 32, p. 1–25, 2009.
- PETERS, N.; ROGG, B. *Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems*. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993. (Lecture Notes in Physics).
- PITSCH, H. Improved pollutant predictions in large-eddy simulations of turbulent non-premixed combustion by considering scalar dissipation rate fluctuations. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 29, p. 1971–1978, 2002.
- 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.; PETERS, N. A consistent flamelet formulation for non-premixed combustion considering differential diffusion effects. *Combustion and Flame*, v. 114, p. 26–40, 1998.

- 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.
- POINSOT, T.; VEYNANTE, D. *Theoretical and Numerical Combustion*. [S.l.]: R. T. Edwards, Inc., 2001.
- POLYANIN, A. D. Exact solutions of nonlinear sets of equations of the theory of heat and mass transfer in reactive media and mathematical biology. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, v. 38, n. 6, p. 622–635, 2004.
- RENARD, P.-H.; THÉVENIN, D.; ROLON, J. C.; CANDEL, S. Dynamics of flame/vortex interactions. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 26, p. 225–282, 2000.
- SAXENA, P.; WILLIAMS, F. A. Numerical and experimental studies of ethanol flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 31, p. 1149–1156, 2007.
- SCHMIDT, L. D. *The Engineering of Chemical Reactions*. [S.l.]: Oxford University Press, Inc., 1998. (Topics in Chemical 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.
- SEERY, D. J.; LAW, C. K. In celebration of the fiftieth anniversary of the combustion institute. *The Combustion Institute. Consultado em: 15 de Julho de 2010, <<http://www.combustioninstitute.org>>*, 2004.
- SEISER, R.; HUMER, S.; SESHADRI, K.; PUCHER, E. Experimental investigation of methanol and ethanol flames in nonuniform flows. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 31, p. 1173–1180, 2007.
- 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.
- SMAGORINSKY, J. General circulation experiments with the primitive equations I: The basic experiment. *Monthly Weather Review*, v. 91, n. 3, p. 99–164, 1963.
- STARBUCK, J.; HARPER, G. D. J. *Run Your Diesel Vehicle on Biofuels: A Do-It-Yourself Guide*. [S.l.]: The McGraw-Hill Companies, Inc., 2009.
- STEINER, H.; BUSHE, W. K. LES of non-premixed turbulent reacting flows with conditional source term estimation. *Center for Turbulence Research, Annual Research Briefs*, p. 23–34, 1998.
- TELEAGA, I.; SEAÏD, M. Simplified radiative models for low-Mach number reactive flows. *Applied Mathematical Modelling*, v. 32, p. 971–991, 2008.
- UNICA. Álcool combustível, o etanol. *União da Indústria de Cana-de-açúcar. Consultado em: 18 de Outubro de 2011, <<http://www.unica.com.br>>*, 2011.
- VEYNANTE, D. Large eddy simulation of turbulent combustion. *Conference on Turbulence and Interactions TI2006, Porquerolles, France*, p. 1–20, 2006.
- VEYNANTE, D.; VERVISCH, L. Turbulent combustion modeling. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 28, p. 193–266, 2002.

- VICQUELIN, R.; FIORINA, B.; DARABIHA, N.; VEYNANTE, D.; MOUREAU, V.; VERVISCH, L. Coupling tabulated chemistry with large-eddy simulation of turbulent reactive flows. *Center for Turbulence Research, Proceedings of the Summer Program*, p. 237–249, 2008.
- WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. 4th. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2006.
- WATANABE, H.; KUROSE, R.; HWANG, S.-M.; AKAMATSU, F. Characteristics of flamelets in spray flames formed in a laminar counterflow. *Combustion and Flame*, v. 148, p. 234–248, 2007.
- WESTBROOK, C. K.; MIZOBUCHI, Y.; POINSOT, T. J.; SMITH, P. J.; WARNATZ, J. Computational combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 30, p. 125–157, 2005.
- WILLIAMS, F. A. *Combustion Theory: The Fundamental Theory of Chemically Reacting Flow Systems*. 2nd. [S.l.]: The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1985. (Combustion Science and Engineering).
- 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. B.; BARENBLATT, G. I.; LIBROVIC, V. B.; MAKHVILADZE, G. M. *The Mathematical Theory of Combustion and Explosion*. [S.l.]: Consultants Bureau, New York, 1985.