

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**  
Instituto de Física e Matemática  
Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática



Dissertação

**Desenvolvimento de um mecanismo reduzido para a modelagem numérica de espécies químicas na combustão do etanol**

**Danieli Morales de Lima Martins**

Pelotas, 2020

**Danieli Morales de Lima Martins**

**Desenvolvimento de um mecanismo reduzido para a modelagem numérica de espécies químicas na combustão do etanol**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Modelagem Matemática.

Orientador: Prof. Dr. Régis Sperotto de Quadros

Pelotas, 2020

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

M379d Martins, Danieli Morales de Lima

Desenvolvimento de um mecanismo reduzido para a modelagem numérica de espécies químicas na combustão do etanol / Danieli Morales de Lima Martins ; Regis Sperotto de Quadros, orientador. — Pelotas, 2020.

62 f.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

1. Etanol. 2. Combustão. 3. Método de Rosenbrock. 4. Cinética química. I. Quadros, Regis Sperotto de, orient. II. Título.

CDD : 541.39

**DESENVOLVIMENTO DE UM MECANISMO REDUZIDO PARA A MODELAGEM  
NUMÉRICA DE  
ESPÉCIES QUÍMICAS NA COMBUSTÃO DO ETANOL**

por

**Danieli Morales de Lima Martins**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, PPGMMat, do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de

**Mestre em Modelagem Matemática**

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Regis Sperotto de Quadros – Orientador (UFPel)

Prof. Dr. Alvaro Luiz de Bortoli (UFRGS)

Profa. Dra. Fernanda Tumelero (UFPel)

Profa. Dra. Daniela Buske (UFPel)

Prof. Dr. Guilherme Jahnecke Weymar (UFPel)

Profa. Dra. Francieli Aparecida Vaz (UniPampa)

Pelotas, 27 de abril de 2020.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus, o supremo criador da vida.

Ao meu esposo, Josué Martins, por estar sempre ao meu lado me incentivando a seguir em frente. Obrigada por sempre acreditar no meu potencial, até quando nem eu acredito. Obrigada por todo amor, carinho, apoio, e por tornar cada dia mais especial que o anterior. Eu amo você.

Aos meus pais, Angelino e Isabel, que estiveram sempre presentes na minha vida, proporcionando uma boa infância e vida acadêmica. Obrigada por sempre acreditarem nos meus sonhos e me apoiarem em todas as minhas decisões. Obrigada pelos exemplos de superações e conquistas. Obrigada por terem dedicado suas vidas a mim, pelo apoio, confiança, amor e estímulo que me oferecerem.

Ao William, pelo carinho e por ser o melhor irmão do mundo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Régis Sperotto Quadros, pela oportunidade, orientação, paciência e incentivo.

A Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Daniela Buske, pelo seu exemplo de proatividade.

Aos colegas e amigos do PPGMMat e do GDISPEN. Em especial, a minha grande amiga, colega e parceira nessa pesquisa, Leticia Kaufmann. Agradeço ao Rafael Texeira e ao Rafael Perin pela amizade e contribuições. Agradeço a minha amiga Nívea Oleques, por todos os momentos compartilhados.

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

A todos que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização deste trabalho.

A CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo auxílio financeiro.

**O que importa é que, apesar de todos os obstáculos, sua vida é mais bela e  
complexa do que todas as estrelas do céu.  
Ela é O Maior Espetáculo do mundo, a obra-prima do Criador.**

— AUGUSTO CURY

## RESUMO

MORALES DE LIMA MARTINS, Danieli. **Desenvolvimento de um mecanismo reduzido para a modelagem numérica de espécies químicas na combustão do etanol**. 2020. 62 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática.) – Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

Este trabalho busca modelar as reações químicas necessárias para a combustão do etanol, simulando numericamente as equações que representam as concentrações das espécies químicas envolvidas no mecanismo cinético reduzido. O mecanismo completo do etanol utilizado possui 372 reações elementares e 56 espécies. Por essa razão, mecanismos cinéticos reduzidos são preferidos, pois os mesmos reduzem a rigidez do sistema, a dimensão e, como consequência, o gasto computacional de processamento e armazenamento dos dados necessários para uma simulação numérica. Para obtenção do mecanismo cinético reduzido do etanol, utiliza-se o método de redução sistemático, que é a soma das hipóteses de regime permanente e equilíbrio parcial. Apresenta-se uma revisão dos conceitos fundamentais de cinética química para o cálculo das taxas de reação. O sistema de equações diferenciais ordinárias desenvolvido possui alto grau de rigidez, exigindo um método estável e eficiente. Desta forma, o método de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios tem apresentado bons resultados para este tipo de problema. Os resultados obtidos foram comparados com o software Gaseq, frequentemente utilizado para simulações de combustão, pois fornece dados indicativos sobre as emissões de diferentes combustíveis.

**Palavras-chave:** Etanol. Combustão. Método de Rosenbrock. Cinética química.

## ABSTRACT

MORALES DE LIMA MARTINS, Danieli. **Development of a reduced mechanism for numerical modeling of chemical species in ethanol combustion.** 2020. 62 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática.) – Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

This work seeks to model the chemical reactions necessary for the combustion of ethanol, numerically simulating the equations that represent the concentrations of the chemical species involved in the reduced kinetic mechanism. The complete ethanol mechanism used has 372 elementary reactions and 56 species. For this reason, reduced kinetic mechanisms are preferred, as they reduce the stiffness of the system, the dimension and, as a consequence, the computational expense of processing and storing the data necessary for a numerical simulation. To obtain the reduced kinetic mechanism of ethanol, the systematic reduction method is used, which is the sum of the hypotheses of permanent regime and partial equilibrium. A review of the fundamental concepts of chemical kinetics for the calculation of reaction rates is presented. The system of ordinary differential equations developed has a high degree of stiffness, requiring a stable and efficient method. Thus, the fourth order Rosenbrock method with four stages has shown good results for this type of problem. The results obtained were compared with the Gaseq software, often used for combustion simulations, as it provides indicative data on the emissions of different fuels.

**Keywords:** Ethanol. Combustion. Rosenbrock Method. Chemical kinetics.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama da cadeia principal do mecanismo reduzido do etanol. . .	27
Figura 4.1	Simulação das concentrações das espécies do mecanismo reduzido do etanol em relação ao tempo. . . . .	38
Figura 4.2	Fração molar da combustão do etanol em relação ao tempo. . . .	40
Figura 4.3	Fração mássica da combustão do etanol em relação ao tempo. . . .	41

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Reações da cadeia principal de oxidação do etanol . . . . .	28
Tabela 3.1	Parâmetros para o método Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios. . . . .	36
Tabela 4.1	Concentrações das espécies obtidas na integração do mecanismo reduzido para combustão do $C_2H_5OH$ . . . . .	39
Tabela 4.2	Comparação da fração molar dos resultados obtidos com o software Gaseq, para o $C_2H_5OH$ . . . . .	40
Tabela 4.3	Comparação da fração mássica do etanol dos resultados obtidos com o software Gaseq, para o $C_2H_5OH$ . . . . .	41
A.1	Mecanismo completo de oxidação para chamas de Etanol/Ar (MARRINOV, 1999). . . . .	47

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DIRK Métodos de Runge-Kutta Diagonalmente Implícitos  
FORTRAN IBM *Mathematical Formula Translation System*

### Espécies Químicas

$CH_2$	Metileno
$CH_3$	Metil ou metila
$CH_4$	Metano
$CH_2CO$	Etenona
$CH_2HCO$	Etenal
$CH_2O$	Metanal
$CH_3CO$	Acetil
$CH_3HCO$	Acetaldeído ou Etanal
$C_2H$	Etinil
$C_2H_2$	Acetileno
$C_2H_4$	Etileno
$C_2H_5OH$	Etanol
$CO$	Monóxido de carbono
$CO_2$	Dióxido de carbono
$H$	Hidrogênio
$H_2$	Di-hidrogênio ou hidrogênio molecular
$H_2O$	Monóxido de di-hidrogênio ou água
$HCO$	Formil
$HCCO$	Ethilenoxido
$HO_2$	Hidroperoxila
$M$	Catalisador
$N$	Azoto ou nitrogênio

$N_2$	Dinitrogênio
$NO$	Monóxido de nitrogênio
$O$	Oxigênio
$O_2$	Dioxiênio
$OH$	Hidroxila

## LISTA DE SÍMBOLOS

$[M_i]$	Concentração molar da espécie $i$ ( $kmol/m^3$ )
$A$	Termo de frequência ou fator de frequência ( $cal/mol$ )
$c_{ij}, b_i$	Coefficientes da tabela de Butcher
$a_{ij}, d$	Parâmetros de Rosenbrock
$E$	Estimativa de erro local
$E_a$	Energia de ativação ( $J/mol$ )
$h$	Incremento temporal ( $s$ )
$i$	Espécie
$I$	Matriz identidade
$J_F$	Matriz jacobiana de $F$
$k$	Coefficiente da taxa de reação ( $m^3 \cdot k \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$k_f$	Coefficiente da taxa de reação direta ( $m^3 \cdot k \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ )
$L$	Polinômio de Laguerre
$m$	Ordem da reação química
$m_i$	Massa de todas as moléculas da espécie $i$ ( $kg$ )
$m_{ts}$	Massa total de todas as moléculas do sistema ( $kg$ )
$M_i$	Símbolo químico da espécie $i$
$n_i$	Número de moles da espécie $i$
$n_{sp}$	Número total de espécies
$n_{ts}$	Número de moles total do sistema
$N$	Número total de compostos envolvidos
$p$	Ordem do método
$R_u$	Constante universal dos gases ideais ( $J/(K \cdot mol)$ )
$T$	Temperatura ( $K$ )
$V$	Volume ( $m^3$ )
$X^\ddagger$	Complexo ativado

$W$	Massa molar média ( $kg/mol$ )
$W_i$	Massa molar da espécie $i$ ( $kg/mol$ )
$X_i$	Fração molar da espécie $i$
$Y_i$	Fração mássica da espécie $i$
$y^{*,1}, y^{*,2}$	Variáveis auxiliares para o método de Rosenbrock

### **Símbolos Gregos**

$\alpha_i, \gamma_i$	Parâmetros de Rosenbrock
$\beta$	Expoente da temperatura
$\varepsilon$	Tolerância
$\kappa_i$	$i$ -ésimo estágio
$\nu_i$	Coefficiente estequiométrico
$\rho_i$	Massa específica da espécie $i$ ( $kg/(m^3)$ )
$\phi$	Número de espécies
$\omega$	Taxa de reação

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	13
1.1	Etanol	14
1.2	Mecanismos cinéticos	16
1.3	Objetivos	17
1.3.1	Objetivo geral	17
1.3.2	Objetivos específicos	17
<b>2</b>	<b>CINÉTICA DA COMBUSTÃO</b>	18
2.1	Variáveis de interesse	18
2.1.1	Fração molar	18
2.1.2	Fração mássica	19
2.1.3	Concentração molar	19
2.2	Cinética química	19
2.2.1	Equação de Arrhenius	21
2.2.2	Taxas de reação	22
2.3	Método de redução sistemático	23
2.3.1	Aproximação para o estado estacionário	23
2.3.2	Equilíbrio parcial	24
2.4	Mecanismo de combustão do etanol	26
2.4.1	Análise assintótica	28
<b>3</b>	<b>MÉTODO DE ROSENBROCK</b>	32
<b>4</b>	<b>RESULTADOS NUMÉRICOS</b>	38
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	42
5.1	Perspectivas futuras	42
	REFERÊNCIAS	44
	ANEXO A MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL	47

# 1 INTRODUÇÃO

A combustão é um fenômeno integrado à nossa existência. Em um processo de combustão, as ligações químicas nas moléculas de um combustível e de um oxidante são rompidas, os átomos presentes são reorganizados na forma de produtos de combustão e novas ligações são feitas. Como resultado, além dos produtos de combustão, existe a liberação de energia térmica (TURNNS, 2013).

Atualmente, cerca de 80% da oferta de energia no Brasil é gerada em processos de combustão (PESQUISA ENERGÉTICA, 2018). Os setores industriais, relevantes para a economia e infraestrutura, utilizam intensivamente essa energia. Além disso, quase todo o setor de transporte utiliza energia produzida em processos de combustão (TURNNS, 2013).

As fontes de energia tornaram-se fatores determinantes na qualidade de vida em todas as etapas da história humana, tendo em vista que elas promovem o desenvolvimento social e econômico, estabelecendo assim, a estrutura de cada sociedade (RIZZO; PIRES, 2005).

Carvão, petróleo e gás somando-se à energia nuclear, hidrelétrica e aos biocombustíveis são fontes energéticas tradicionais. Dentre essas, tem-se a predominância de combustíveis fósseis, basicamente gás natural, petróleo e carvão, que são resultantes da decomposição da matéria orgânica depositada há milhões de anos no solo (ALVES et al., 2012).

Embora imensas, as reservas de combustíveis fósseis são limitadas. Seu consumo ocorre muito mais rápido do que novas reservas são descobertas ou cultivadas (ATKINS; JONES, 2006). Do ponto de vista econômico, qualquer política que limite o fornecimento de combustíveis fósseis necessariamente elevará o preço deles, uma vez que a procura é maior que a oferta (BOYCE, 2009).

Por outro lado, o uso excessivo de fontes não renováveis de energia impactam a vida no planeta, devido a emissão de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) para a atmosfera (gases de efeito de estufa), que contribui para o aquecimento global (ALVES et al., 2012).

O aquecimento global tem provocado mudanças climáticas cada vez mais intensas.



Estas mudanças têm proporcionado sérios riscos à população devido a fenômenos como derretimento de geleiras, ocasionando o aumento do nível do mar; aumento de casos de desastres naturais como inundações, tempestades e furacões; bem como, afetam a produção de alimentos, pois muitas áreas produtivas sofrem os impactos (MENEGUELLO; CASTRO, 2007).

Portanto, é evidente o impacto à sociedade causado pelo uso de combustíveis fósseis convencionais. Diante deste quadro de instabilidade, é de suma importância encontrar métodos alternativos e autossustentáveis de geração de energia. Os biocombustíveis estão sendo estudados para reduzir a demanda sobre os combustíveis fósseis por serem renováveis e reduzirem a emissão de gases que provocam o efeito estufa (ATKINS; JONES, 2006).

De uma forma generalista, os biocombustíveis são combustíveis produzidos através de processos biológicos, como a agricultura e digestão anaeróbica, em vez de serem produzidos a partir de processos geológicos, como os necessários para a formação de combustíveis fósseis (VIEGAS; RAMOS; FERNANDES, 2018). Os biocombustíveis despertam o interesse mundial, pois agregam áreas de extrema importância, como a economia, o meio ambiente, a energia, entre outras (GIMENEZ et al., 2018).

Fontes energéticas que sejam economicamente viáveis e não agridam o meio ambiente, são pesquisadas no mundo inteiro. No desenvolvimento das tecnologias de produção do bioetanol e do biodiesel, o Brasil disputa a liderança, junto com Estados Unidos da América, Alemanha e China (MILANEZ et al., 2015). O termo bioetanol é usado para nomear o etanol obtido de fontes renováveis. No entanto, neste trabalho, será usado apenas o termo etanol (GIMENEZ et al., 2018).

## 1.1 Etanol

O etanol é uma substância química com fórmula molecular  $C_2H_5OH$ , também chamado de álcool etílico ou simplesmente álcool. Esse biocombustível tem como propriedades ser líquido, incolor e dissolver-se facilmente com a água, pois é uma substância polar<sup>1</sup>.

A partir da temperatura de  $13^{\circ}C$ , seu ponto de fulgor, o etanol pode entrar em combustão, dependendo das demais fontes de calor em contato com ele. Já seu ponto de autoignição é de  $363^{\circ}C$ . A leveza do etanol também contribui para seu estado natural ser líquido, por possuir baixo ponto de ebulição,  $78,4^{\circ}C$ , enquanto seu ponto de fusão é atingido a  $-114^{\circ}C$  (CANA, 2018).

O etanol pode ser produzido através de diferentes biomassas, tais como cana-de-açúcar, beterraba, frutas (com presença da sacarose), milho, trigo, arroz, batata, man-

---

<sup>1</sup>A presença do grupo  $OH$ , chamado de hidroxila, faz com que o etanol se torne uma substância polar, ou seja, que possua pólos eletrônicos distintos em sua cadeia.

dioca, cevada (com presença de amido), madeira, palha, capim e bagaço (COSTA, 2017).

O uso do etanol é vasto, podendo ser utilizado na fabricação de cosméticos, produtos farmacêuticos, produção de bebidas alcoólicas e como fonte de energia renovável de combustíveis. Possui bastante destaque na utilização do etanol combustível líquido substituto da gasolina (VAZ, 2013), na forma de etanol anidro, como componente de mistura na formação da gasolina ou etanol hidratado, como um combustível acabado (PETRÓLEO, 2018). Tradicionalmente, o etanol é produzido em praticamente todos os países, não como combustível, mas como o principal componente das bebidas alcoólicas (MASIERO; LOPES, 2008).

Os Estados Unidos da América, com a produção de milho, e o Brasil, com a produção de cana-de-açúcar, são os maiores produtores de etanol (ALVES et al., 2012). No entanto, o milho exige grandes quantidades de água e produtos químicos para ser cultivado, ao contrário da cana. Destaca-se também que a cana é mais produtiva em termos de litros obtidos por hectare plantado: são cerca de 7000 litros de etanol/ha plantado em contraste com cerca de 2500 litros/ha de milho plantado (FERNANDES, 2019). Essas distinções fazem com que o combustível brasileiro destaque-se como exemplo de sustentabilidade.

Os biocombustíveis, o etanol em particular, são alvos de alguns críticos pelo fato de que a produção em vários países ocorre com insumos que têm uso alimentar. Logo, o aumento da produção de etanol implicará diretamente na demanda e nos preços dos alimentos. Teoricamente, o problema não existe no Brasil, visto que há grande disponibilidade de terra e a produção se dá a partir de cana, com possíveis influências sobre os preços do açúcar, mas não sobre os preços de alimentos de primeira necessidade (WALTER, 2007).

Contudo, há grande interesse no mundo quanto ao uso em larga escala de biocombustíveis, sendo que o etanol é considerado a melhor alternativa, considerando que o etanol combustível possibilita maior diversidade da matriz energética e maior independência das fontes de energias fósseis (WALTER, 2007). Uma maior utilização do etanol também contribuiria para a redução das emissões de gás carbônico na atmosfera (MASIERO; LOPES, 2008). O Brasil, por exemplo, nos últimos anos, evitou a emissão de cerca de 800 milhões de toneladas de  $CO_2$  por meio do uso de etanol, como substituto ou aditivo da gasolina (BRASIL, 2017).

Portanto, o etanol produzido a partir de cana-de-açúcar é uma fonte promissora de combustível sustentável e eficiente. Logo, é importante para o avanço desta tecnologia a integração de grupos de pesquisa especializados em diferentes áreas, proporcionando, assim, sustentabilidade e desenvolvimento tecnológico ao país. Diante das vantagens do uso do etanol, apresenta-se a seguir um estudo sobre os mecanismos cinéticos detalhados e reduzidos.

## 1.2 Mecanismos cinéticos

Modelos de combustão podem tornar-se complexos, por exemplo, para a oxidação do etanol são frequentemente utilizadas 56 espécies e 372 reações elementares. Contudo, diferentes mecanismos cinéticos detalhados são apresentados na literatura, variando de mecanismos simples, como o hidrogênio, a complexos mecanismos de combustível, envolvendo inúmeras espécies reagindo com inúmeras de reações (WESTBROOK; PITZ; MEHL, 2008).

Alguns destes mecanismos foram desenvolvidos e manualmente escritos, na qual a validação do mecanismo detalhado, através de medições experimentais, consiste em uma técnica muito lenta. Mecanismos detalhados também podem ser obtidos através de um processo de geração automática, realizado por software computacional (ZAMBELLI, 2012).

As simulações com mecanismos cinéticos detalhados são complexas pela existência de radicais altamente reativos que induzem uma rigidez significativa para o sistema de equações governantes, devido às diferenças nas escalas de tempo das espécies (BORTOLI; ANDREIS; PEREIRA, 2015). Um grande esforço computacional pode ser necessário para fazer uma única simulação. Com o objetivo de reduzir o tempo computacional nessas simulações, pesquisadores e profissionais frequentemente empregam mecanismos reduzidos de cinética química (TURNS, 2013).

Os primeiros mecanismos reduzidos foram desenvolvidos para chamas difusivas e chamas pré-misturadas de metano, em meados da década de 80 (VAZ, 2013). A partir de então, grupos de pesquisa concentraram sua atenção nesse tipo de problema. A propagação de uma chama laminar de metano é um problema clássico em combustão, e foi através dela que se desenvolveram estratégias úteis na redução de mecanismos cinéticos.

Esses mecanismos são elaborados abstraindo-se os principais aspectos do processo de combustão em análise. As técnicas de redução de mecanismos envolvem a eliminação, tanto de espécies químicas, quanto de reações elementares relativamente não importantes, usando análises de sensibilidade, ou outros meios, a fim de gerar um mecanismo esqueleto. O mecanismo esqueleto pode ser reduzido ainda mais utilizando a aproximação de estado estacionário para alguns radicais selecionados e a aproximação de equilíbrio parcial para um conjunto ou conjuntos de reações elementares (TURNS, 2013).

Muitas ferramentas para a redução de mecanismos cinéticos têm sido desenvolvidas (VAZ, 2013). Neste trabalho, optou-se pelo Método de Redução Sistemático, que é a combinação das hipóteses de regime permanente e equilíbrio parcial, tendo em vista, a facilidade de implementação e sua vantagem em reduzir a rigidez de um sistema.

O êxito dos mecanismos cinéticos reduzidos na combustão vem do fato de que, a maioria das espécies de hidrocarbonetos originam-se em cadeias de reações, onde cada espécie intermediária é produzida e consumida por apenas algumas reações principais. Esses mecanismos trazem como principal benefício a redução do esforço computacional para o cálculo numérico do sistema envolvido, substituindo as equações diferenciais para as espécies intermediárias, que são assumidas existentes no regime permanente, por relações algébricas (BORTOLI; LORENZZETTI, 2010).

O sistema de equações diferenciais gerados pelos mecanismos cinéticos reduzido possui certo grau de rigidez, devido as diferentes ordens de grandeza das variáveis. Portanto é necessário a utilização de métodos numéricos implícitos para a resolução desse modelo (CURTISS; HIRSCHFELDER, 1952). Para a simulação desse sistema será utilizado o método de Rosenbrock, pois possui ordem elevada de solução, sendo de fácil implementação e por já ter sido empregado em trabalhos anteriores com sucesso (SEHNEM, 2018).

## **1.3 Objetivos**

### **1.3.1 Objetivo geral**

Os objetivos deste trabalho são estudar, simular e comparar resultados para o mecanismo cinético reduzido do etanol. Aplicar um método numérico com propriedades de ordem e estabilidade que permita a simulação do sistema de equações diferenciais ordinárias com grau de rigidez elevado, de forma a controlar essa característica e obter resultados com o menor número possível de iterações na execução computacional.

### **1.3.2 Objetivos específicos**

- Aplicar uma estratégia para obter mecanismos cinéticos reduzidos, utilizando as hipóteses de estado estacionário e equilíbrio parcial no mecanismo de reação do etanol, composto de 372 reações elementares e 56 espécies;
- Verificar o mecanismo reduzido por meio de uma análise assintótica;
- Aplicar o método numérico implícito de Rosenbrock para resolver o sistema de equações diferenciais;
- Comparar os resultados obtidos com o software comercial Gaseq, validando os modelos.

## 2 CINÉTICA DA COMBUSTÃO

A combustão é a conversão de um combustível em energia, na forma de calor e luz. Para entender, o processo de combustão, é fundamental algumas definições da cinética química, que serão estudadas nesse capítulo. Também é apresentada, uma técnica de redução de mecanismos cinéticos detalhados, necessárias para entender como se obtém o mecanismo reduzido do etanol. As definições foram baseadas no trabalho de Vaz (2013) e nos livros Peters (1992), Turns (2013) e Kuo (2005).

### 2.1 Variáveis de interesse

Para descrever quantitativamente a transformação química entre espécies, precisamos introduzir conceitos e definições fundamentais, que serão apresentadas na sequência:

#### 2.1.1 Fração molar

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

$$X_i = \frac{n_i}{n_{ts}}, \quad (1)$$

sendo o número de moles do sistema dado por:

$$n_{ts} = \sum_{i=1}^{n_{sp}} n_i, \quad (2)$$

onde  $n_{sp}$  é o número total de espécies no sistema.

### 2.1.2 Fração mássica

A massa  $m_i$  de todas as moléculas da espécie  $i$  está relacionada com o número de moles por:

$$m_i = W_i n_i, \quad (3)$$

onde  $W_i$  é a massa molar da espécie  $i$ .

A massa total para todas as espécies na mistura é calculada pela expressão:

$$m_{ts} = \sum_{i=1}^{n_{sp}} m_i. \quad (4)$$

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

$$Y_i = \frac{m_i}{m_{ts}}. \quad (5)$$

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

$$Y_i = \frac{W_i}{W} X_i, \quad (6)$$

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

$$W = \left[ \sum_{i=1}^{n_{ts}} \frac{Y_i}{W_i} \right]^{-1}. \quad (7)$$

### 2.1.3 Concentração molar

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

$$[i] = \frac{n_i}{V}, \quad (8)$$

onde  $V$  é o volume do sistema.

A relação entre concentração, fração mássica e molar é:

$$[i] = \frac{\rho_i}{W_i} Y_i = \frac{\rho_i}{W} X_i, \quad (9)$$

onde  $\rho_i$  é a massa específica da espécie  $i$ .

## 2.2 Cinética química

A cinética química é a parte da ciência química que se dedica ao estudo quantitativo das taxas de reações químicas e dos fatores das quais elas dependem. Al-

gumas reações químicas elementares acontecem mais lentamente em comparação com outras reações elementares, que ocorrem em um sistema de combustão. Essas reações lentas são mais importantes para caracterizá-lo, já que elas controlam a taxa do sistema geral de reação. Em geral, a maioria das reações químicas ocorre mais rapidamente à medida que a temperatura aumenta.

Todas as reações químicas ocorrem a uma taxa definida, dependendo das condições do sistema. Algumas condições importantes são as concentrações dos compostos químicos, temperatura, pressão, presença de um catalisador ou inibidor e efeitos radiativos. A taxa de reação pode ser expressa, em termos da concentração de qualquer reagente, como a taxa de diminuição da concentração desse reagente (a taxa de consumo do reagente). Pode também ser expressa, em termos da concentração do produto, como a taxa de aumento da concentração do produto.

Uma reação química de uma etapa, de complexidade arbitrária pode ser representada pela seguinte equação estequiométrica:



onde  $\nu'_i$  são os coeficientes estequiométricos dos reagentes,  $\nu''_i$  os coeficientes estequiométricos dos produtos,  $M_i$  é a especificação da molécula das espécies químicas, e  $N$  o número total de compostos envolvidos. Se uma espécie representada por  $M_i$  não aparecer como reagente, então  $\nu'_i = 0$ ; se a espécie não aparece como produto, então  $\nu''_i = 0$ .

O significado da equação (10) pode ser ilustrado pela reação química geral entre hidrogênio gasoso e oxigênio para formar vapor de água, expressa por:



Aqui  $N = 3$  e

$$\begin{array}{lll} M_1 = H_2, & M_2 = O_2, & M_3 = H_2O \\ \nu'_1 = 2, & \nu'_2 = 1, & \nu'_3 = 0 \\ \nu''_1 = 0, & \nu''_2 = 0, & \nu''_3 = 2 \end{array}$$

A reação química (11) é equilibrada com os conjuntos de coeficientes estequiométricos indicados acima. O balanço global é útil, mas não fornece informações sobre o mecanismo de reação. Além disso, a taxa de reação entre o hidrogênio e o oxigênio não pode ser deduzida desta reação global. É claro, no entanto, que a equação (10) é adequada para descrever todas as reações químicas possíveis (reações elementares ou reações globais).

A lei da ação das massas afirma que a taxa de reação de uma espécie de produto químico é proporcional aos produtos das concentrações das espécies químicas reagentes, sendo cada concentração elevada a uma potência igual ao coeficiente estequiométrico correspondente. Assim, a taxa de reação é dada como:

$$\omega = \frac{d[\text{produto}]}{dt} = \frac{d[\text{reagente}]}{dt} = k \prod_{i=1}^N [M_i]^{\nu'_i} \quad (12)$$

em que o  $k$  é a constante de proporcionalidade, chamado de coeficiente da taxa de reação. Para uma dada reação química,  $k$  é independente das concentrações  $[i]$  e depende apenas da temperatura. Em geral,  $k$  é expresso como:

$$k = AT^\beta \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right), \quad (13)$$

onde  $A$  é um termo de frequência (coeficiente pré-exponencial),  $T$  é a temperatura,  $\beta$  é o expoente da temperatura e  $R_u$  a constante universal dos gases ideais. O termo da exponencial é chamado de fator de Boltzmann, especificando a fração de colisões que tem níveis de energia maiores que a energia de ativação  $E_a$ . Os valores de  $A$ ,  $\beta$  e  $E_a$  são baseados na natureza da reação elementar.

### 2.2.1 Equação de Arrhenius

O químico e físico sueco Svante Arrhenius (1859 - 1927) afirmou que apenas as moléculas que possuem energia maior que uma certa quantidade de  $E_a$  reagirão, e essas moléculas ativas de alta energia levam a produtos. Arrhenius foi o primeiro cientista (1889) a introduzir o fator Boltzmann  $\exp(-E_a/R_u T)$  para calcular as taxas de reação química, a equação conhecida como lei de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right), \quad (14)$$

onde  $A$  é o fator associado à orientação das moléculas em colisão e a dependência da temperatura média do fator pré-exponencial. O parâmetro pré-exponencial  $A$  corresponde ao produto de  $AT^\beta$  na equação (13).

Para uma reação bimolecular, a reação ocorre em uma colisão somente se a energia translacional relativa ao longo da linha dos centros das duas moléculas no momento do impacto for maior que  $E_a$ . Para a reação de segunda ordem

$$B + C \xrightarrow{k} \text{produtos}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = -k[B][C] = -A[B][C] \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right). \quad (15)$$



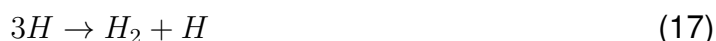
### 2.2.2 Taxas de reação

Os resultados observáveis de uma reação química são as taxas líquidas de mudança para os componentes químicos. A partir de equações (10) e (12), obtemos a taxa líquida de produção de  $M_i$  é

$$\frac{d[M_i]}{dt} = (\nu_i'' - \nu_i')\omega = (\nu_i'' - \nu_i')k_f \prod_{i=1}^N [M_i]^{\nu_i'} \quad (16)$$

Como as espécies  $M_i$  podem aparecer nos dois lados da equação (10), com valores diferentes para  $\nu_i''$  e  $\nu_i'$ , a diferença  $(\nu_i'' - \nu_i')$  é multiplicada pela taxa de reação na equação acima.

Seja a reação:



aplicando a equação (16) temos:

$$\frac{d[H]}{dt} = (1 - 3)k_f[H]^3 = -2k_f[H]^3 \quad (18)$$

e

$$\frac{d[H_2]}{dt} = (1 - 0)k_f[H]^3 = k_f[H]^3 \quad (19)$$

Assim sendo,

$$\frac{d[H]}{dt} = -2\frac{d[H_2]}{dt} = -2k_f[H]^3 \quad (20)$$

que afirma que a taxa de depleção<sup>1</sup> de  $H$  é duas vezes mais rápida que a taxa de formação de  $H_2$ .

O processo representado pela equação (10) é dito de ordem  $\nu_i'$  em relação a  $M_i$ . A ordem geral da reação é

$$m = \sum_{i=1}^N \nu_i' \quad (21)$$

ou seja, a ordem geral da reação é igual à soma dos expoentes nos termos de concentração do reagente. Assim, a reação (17) é de terceira ordem em relação a  $H$  e de ordem zero em relação a  $H_2$ , e tem ordem geral três.

A reação química hipotética descrita pela equação (11) representa um processo de terceira ordem que é de segunda ordem em relação a  $H_2$  e de primeira ordem em relação a  $O_2$ . A equação (11) é um exemplo de uma reação química global válida que não descreve corretamente o mecanismo de reação. Assim, o resultado global para a reação entre 2 moles de  $H_2$  e 1 mol de  $O_2$  é a produção de 2 moles de  $H_2O$ ; no entanto, a conversão de  $H_2$  e  $O_2$  ocorre por meio de uma série de sucessivas etapas

<sup>1</sup>A depleção é uma forma de depreciação de um recurso mineral que reflete a queda na produção de sua reserva ao longo do tempo.

elementares de reação química. Por esta razão, a seguinte expressão de taxa obtida pela aplicação da equação (16) para a equação (11) não tem significado físico:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = 2 \frac{d[O_2]}{dt} = -\frac{d[H_2O]}{dt} = -2k_f[H_2]^2[O_2] \quad (22)$$

A lei da ação de massa, expressa pela equação (16), pode ser aplicada de forma significativa apenas aos passos de reação elementar que descrevem o mecanismo de reação correto. Para vários processos químicos simples, um mecanismo de reação plausível foi deduzido por pesquisadores da cinética; para algumas reações tecnicamente importantes, os cientistas químicos fornecem conjecturas inteligentes sobre o provável mecanismo de reação (KUO, 2005). A produção de  $H_2O$  a partir de  $H_2$  e  $O_2$  envolve, entre outros, os passos da reação elementar:



Uma reação elementar é aquela que ocorre em um nível molecular exatamente da maneira descrita pela lei de ação de massa dada pela equação (16). Por outro lado, as reações globais são aquelas que ocorrem em mais de uma etapa e são consequências de várias reações elementares. Para sua obtenção é necessário estudos experimentais ou modelos matemáticos, com o objetivo de determinar a ordem de reação, pois ao contrário das reações elementares, suas ordens de reação não são necessariamente condizentes com a molecularidade da reação.

## 2.3 Método de redução sistemático

### 2.3.1 Aproximação para o estado estacionário

Em muitos sistemas químicos de interesse para a combustão, espécies químicas intermediárias altamente reativas, por exemplo, os radicais, são formadas. A análise desses sistemas pode, às vezes, ser simplificada pela aplicação da aproximação de estado estacionário a esses intermediários reativos ou radicais. Fisicamente, o que ocorre é que o radical é consumido tão rapidamente quanto é formado, então a taxa de formação e a taxa de consumo são iguais. Essa situação tipicamente ocorre quando a reação de formação de espécies químicas intermediárias é lenta, enquanto a reação de destruição dos intermediários é muito rápida. Como resultado, as concentrações do radical são muito pequenas em comparação com aquelas dos reagentes e dos produtos. Um bom exemplo dessa situação ocorre no mecanismo para a formação do

óxido nítrico, em que o intermediário reativo é o átomo de  $N$ :



A primeira reação nesse par é lenta e, portanto, limitadora da taxa, enquanto a segunda é extremamente rápida. Podemos escrever a taxa de produção líquida de átomos  $N$  como:

$$\frac{d[N]}{dt} = k_1[O][N_2] - k_2[N][O_2]. \quad (25)$$

Após um rápido transiente que resulta na acumulação de átomos de  $N$  até certa concentração relativamente baixa, os dois termos no lado direito da equação (25) se tornam iguais e  $d[N]/dt$  tende a zero. Com  $d[N]/dt \rightarrow 0$ , conseguimos determinar a concentração de  $N$  em regime estacionário:

$$0 = k_1[O][N_2] - k_2[N][O_2] \quad (26)$$

ou

$$[N] = \frac{k_1[O][N_2]}{k_2[O_2]}. \quad (27)$$

Embora a utilização da aproximação de regime estacionário sugira que  $[N]$  não varia com o tempo,  $[N]$  pode variar, pois ele rapidamente se reajusta de acordo com a equação (27). Para determinar a taxa de variação com o tempo, diferenciamos a equação (27), em vez de aplicar a equação (25):

$$\frac{d[N]}{dt} = \frac{d}{dt} \left[ \frac{k_1[O][N_2]}{-k_2[O_2]} \right]. \quad (28)$$

### 2.3.2 Equilíbrio parcial

Muitos processos de combustão envolvem simultaneamente reações rápidas e lentas, de modo que algumas reações rápidas ocorrem com alta velocidade nas duas direções, direta e reversa. Essas reações rápidas em geral são etapas propagadoras ou de ramificação, enquanto as reações lentas são reações de recombinação trimoleculares. Tratar as reações rápidas como se elas estivessem em equilíbrio simplifica a cinética química, porque elimina a necessidade de resolver uma equação de taxa para o radical envolvido. Esse tratamento é denominado de aproximação de equilíbrio parcial. Ilustraremos essas ideias usando o seguinte mecanismo hipotético:



Nesse mecanismo, as espécies reativas intermediárias são  $A$ ,  $B$  e  $AB$ , e as espécies químicas estáveis são  $A_2$ ,  $B_2$  e  $A_2B$ . Observe que as reações bimoleculares são agrupadas como pares de reação, direta e reversa, por exemplo, as reações (29a) e (29b). Supõe-se que as taxas de cada reação para os três pares de reações bimoleculares sejam muito maiores que a taxa da reação de recombinação da reação (29g). Os pares de reações bimoleculares que comportam-se dessa forma são chamados de reações de embaralhamento, pois as espécies químicas radicais envolvidas distribuem-se entre as reações ora como reagentes, ora como produtos, sendo que, em cada par de reações, cada radical desloca (ou substitui) outro das diferentes moléculas estáveis. Além disso, admitimos que as taxas direta e reversa em cada par são iguais, isto é,

$$k_{r1i}[A][B_2] = k_{r1v}[AB][B], \quad (30a)$$

$$k_{r2i}[B][A_2] = k_{r2v}[AB][A], \quad (30b)$$

$$k_{r3i}[AB][A_2] = k_{r3v}[A_2B][A], \quad (30c)$$

ou

$$\frac{[AB][B]}{[A][B_2]} = K_{r1}, \quad (31a)$$

$$\frac{[AB][A]}{[B][A_2]} = K_{r2}, \quad (31b)$$

$$\frac{[A_2B][A]}{[AB][A_2]} = K_{r3}, \quad (31c)$$

em que  $K_{rj} = k_{rji}/k_{rjv}$ .

A solução simultânea das equações (31a), (31b) e (31c) permite que as concentrações dos radicais  $A$ ,  $B$  e  $AB$  sejam expressas em termos das concentrações das espécies estáveis  $A_2$ ,  $B_2$  e  $A_2B$ , eliminando a necessidade de resolver equações de

taxas para esses radicais, isto é,

$$[A] = K_{r3} (K_{r1} K_{r2} [B_2])^{1/2} \frac{[A_2]^{3/2}}{[A_2B]}, \quad (32a)$$

$$[B] = K_{r3} K_{r1} \frac{[A_2][B_2]}{[A_2B]}, \quad (32b)$$

$$[AB] = (K_{r1} K_{r2} [A_2][B_2])^{1/2}. \quad (32c)$$

Conhecendo as concentrações de radicais das equações (32a), (32b) e (32c), podemos calcular a taxa de formação de produto da reação (29g):

$$\frac{d[A_2B]}{dt} = k_{r4i} [A][AB][M]. \quad (33)$$

Obviamente, para integrar a equação (33),  $[A_2]$  e  $[B_2]$  devem ser conhecidos ou calculados a partir da integração de equações similares.

Note que o resultado final de assumir tanto a hipótese de equilíbrio parcial quanto a aproximação de estado estacionário é o mesmo: a concentração de um radical passa a ser determinada por uma equação algébrica, em vez de resultar da integração de uma equação diferencial ordinária. Porém, lembre que, fisicamente, as duas aproximações são bastante diferentes: enquanto a aproximação de equilíbrio parcial força uma reação, ou conjunto de reações, a permanecer em equilíbrio, a aproximação de estado estacionário força a taxa de produção líquida de uma ou mais espécies químicas a permanecer nula.

## 2.4 Mecanismo de combustão do etanol

O modelo cinético químico detalhado apresentado por Marinov (1999), foi obtido utilizando submecanismos para a oxidação do hidrogênio, monóxido de carbono, metano, etileno, etano, acetileno, propano e metanol. Este mecanismo de oxidação do etanol é formado por 56 espécies e 372 reações reversíveis. Nesta seção apresenta-se a redução do mecanismo detalhado do etanol para um mecanismo reduzido de 8 etapas, elaborado por Vaz (2013).

Analisa-se a ordem de magnitude das reações elementares, através do cálculo das velocidades específicas, pela equação (13), obtém-se o caminho preferencial para a combustão do etanol, com  $T = 900K$  e  $R_u = 1,98cal/(mol/K)$ , apresentado na Figura 2.1. Os valores de  $A$ ,  $\beta$  e  $E_a$  são fornecidos por Marinov (1999). Aplica-se no decorrer do processo a hipótese de equilíbrio parcial para as reações rápidas, eliminando as reações que possuem velocidade específica superior a  $1,2 \times 10^{15}$ .

Um mecanismo reduzido pode ser obtido, usando a seguinte estratégia:

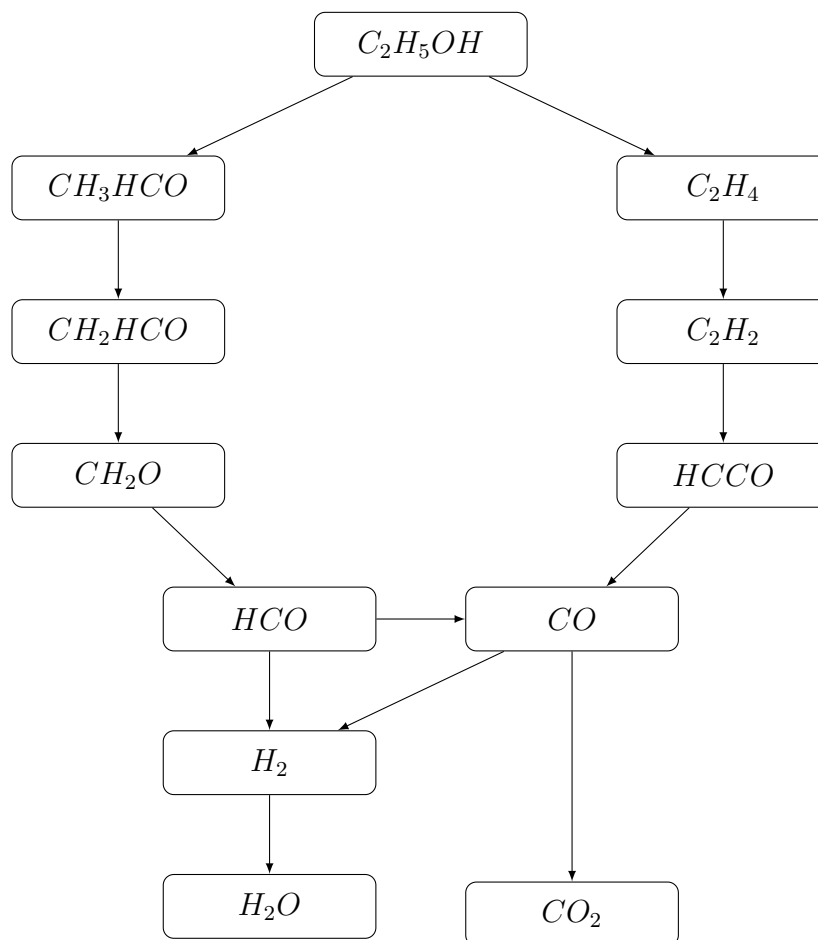


Figura 2.1: Diagrama da cadeia principal do mecanismo reduzido do etanol.  
Fonte: VAZ (2013).

- Estimar a ordem de magnitude da velocidade específica das reações elementares;
- Introduzir a hipótese de equilíbrio parcial;
- Definir a cadeia principal;
- Identificar as reações da cadeia principal e suas taxas;
- Aplicar a hipótese de regime permanente;
- Justificar o mecanismo reduzido pela análise assintótica.

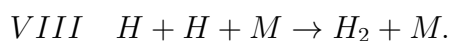
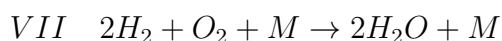
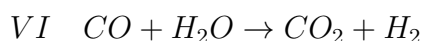
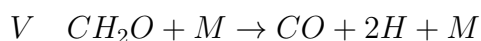
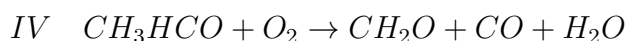
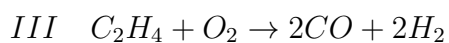
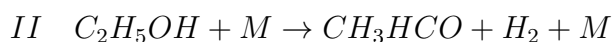
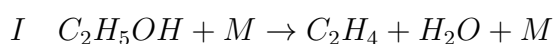
Na Tabela 2.1, estão citadas as reações consideradas significativas para a oxidação do etanol. Nesta tabela, temos as reações que foram obtidas a partir da aplicação da hipótese de equilíbrio parcial, bem como, algumas reações necessárias para o fechamento da cadeia. Aplicando a hipótese de estado estacionário para as algumas espécies, obtém-se o seguinte mecanismo reduzido de 8 etapas envolvendo 10

Tabela 2.1: Reações da cadeia principal de oxidação do etanol

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

Fonte: VAZ (2013).

espécies para o etanol:



#### 2.4.1 Análise assintótica

O termo análise assintótica emprega o conceito de limite para identificar reações, condições críticas ou outros parâmetros importantes em fenômenos naturais. O mecanismo do etanol apresentado é justificado por uma análise assintótica. Nesse caso,

consiste em assumir a hipótese de regime permanente, para algumas espécies e assim obter equações algébricas, entre as taxas de reações. Para o conjunto de reações elementares mostradas na Tabela 2.1, as equações do balanço são dadas por:

$$\frac{d[CH_2]}{dt} = -\omega_{88} + \omega_{248} + \omega_{254}, \quad (34a)$$

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = +\omega_{24} - \omega_{29} + \omega_{88} - \omega_{172} + \omega_{241}, \quad (34b)$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -\omega_{24} + \omega_{172}, \quad (34c)$$

$$\frac{d[CH_2CO]}{dt} = +\omega_{185} - \omega_{248}, \quad (34d)$$

$$\frac{d[CH_2HCO]}{dt} = +\omega_{172} - \omega_{180} - \omega_{185}, \quad (34e)$$

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} = +\omega_{29} - \omega_{109} + \omega_{180}, \quad (34f)$$

$$\frac{d[CH_3CO]}{dt} = +\omega_{175} - \omega_{241}, \quad (34g)$$

$$\frac{d[CH_3HCO]}{dt} = +\omega_{133} - \omega_{172} - \omega_{175}, \quad (34h)$$

$$\frac{d[C_2H]}{dt} = +\omega_{231} - \omega_{252}, \quad (34i)$$

$$\frac{d[C_2H_2]}{dt} = +\omega_{208} - \omega_{230} - \omega_{231}, \quad (34j)$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = +\omega_{132} - \omega_{208}, \quad (34k)$$

$$\frac{d[C_2H_5OH]}{dt} = -\omega_{132} - \omega_{133}, \quad (34l)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = +\omega_{114} - \omega_{126} - \omega_{128} + \omega_{180} + \omega_{241} + \omega_{248} + 2\omega_{252} + \omega_{254}, \quad (34m)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = +\omega_{126} + \omega_{128}, \quad (34n)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = +\omega_1 - 2\omega_{11} + \omega_{29} + \omega_{88} + \omega_{109} - \omega_{114} + \omega_{126} + \omega_{185} + \omega_{231} + \omega_{252} - \omega_{254}, \quad (34o)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -\omega_1 + \omega_{11} - \omega_{88} + \omega_{114} + \omega_{133} + \omega_{208}, \quad (34p)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = +\omega_1 + \omega_{24} + \omega_{132}, \quad (34q)$$

$$\frac{d[HCO]}{dt} = +\omega_{109} - \omega_{114}, \quad (34r)$$

$$\frac{d[HCCO]}{dt} = +\omega_{230} - \omega_{254}, \quad (34s)$$

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = +\omega_{175}, \quad (34t)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = -\omega_{29} + \omega_{128}, \quad (34u)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\omega_{128} - \omega_{175} - \omega_{180} - \omega_{230} - \omega_{252}, \quad (34v)$$



$$\frac{d[OH]}{dt} = -\omega_1 - \omega_{24} - \omega_{126} + \omega_{180} + \omega_{230}. \quad (34w)$$

Ao assumir a hipótese de estado estacionário para as espécies  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CH_2CO$ ,  $CH_2HCO$ ,  $CH_3CO$ ,  $C_2H$ ,  $C_2H_2$ ,  $HCO$ ,  $HCCO$ ,  $HO_2$ ,  $O$  e  $OH$ , as derivadas tendem a zero, o que leva a treze equações algébricas que relacionam as taxas de reação  $\omega_i$ , como resulta:

$$\omega_1 = -\omega_{126} + \omega_{128} - 2\omega_{248} \quad (35a)$$

$$\omega_{24} = \omega_{180} + \omega_{248} \quad (35b)$$

$$\omega_{29} = \omega_{88} = \omega_{128} \quad (35c)$$

$$\omega_{114} = \omega_{109} \quad (35d)$$

$$\omega_{172} = \omega_{180} + \omega_{248} \quad (35e)$$

$$\omega_{175} = \omega_{241} = 0 \quad (35f)$$

$$\omega_{185} = \omega_{248} \quad (35g)$$

$$\omega_{208} = \omega_{128} - \omega_{248} + \omega_{231} \quad (35h)$$

$$\omega_{230} = \omega_{128} - \omega_{248} \quad (35i)$$

$$\omega_{252} = \omega_{231} \quad (35j)$$

$$\omega_{254} = \omega_{128} - \omega_{248} \quad (35k)$$

Fazendo as taxas  $\omega_I$ ,  $\omega_{II}$ ,  $\omega_{III}$ ,  $\omega_{IV}$ ,  $\omega_V$ ,  $\omega_{VI}$ ,  $\omega_{VII}$  e  $\omega_{VIII}$  iguais a:

$$\omega_I = \omega_{109} - 2\omega_{128} + \omega_{132} - \omega_{231} + \omega_{248} \quad (36a)$$

$$\omega_{II} = -\omega_{109} + 2\omega_{128} + \omega_{133} + \omega_{231} - \omega_{248} \quad (36b)$$

$$\omega_{III} = \omega_{109} - \omega_{128} \quad (36c)$$

$$\omega_{IV} = -\omega_{109} + 2\omega_{128} + \omega_{180} + \omega_{231} \quad (36d)$$

$$\omega_V = \omega_{128} + \omega_{231} \quad (36e)$$

$$\omega_{VI} = \omega_{126} + \omega_{128} \quad (36f)$$

$$\omega_{VII} = \omega_{128} - \omega_{248} \quad (36g)$$

$$\omega_{VIII} = \omega_{11} \quad (36h)$$

obtém-se as combinações lineares:

$$\frac{d[C_2H_5OH]}{dt} = -\omega_I - \omega_{II} \quad (37a)$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = +\omega_I - \omega_{III} \quad (37b)$$

$$\frac{d[CH_3HCO]}{dt} = +\omega_{II} - \omega_{IV} \quad (37c)$$

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} = +\omega_{IV} - \omega_V \quad (37d)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = +\omega_{VI} \quad (37e)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = +2\omega_{III} + \omega_{IV} + \omega_V - \omega_{VI} \quad (37f)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\omega_{III} - \omega_{IV} - \omega_{VII} \quad (37g)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = +2\omega_V - 2\omega_{VIII} \quad (37h)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = +\omega_{II} + 2\omega_{III} + \omega_{VI} - 2\omega_{VII} + \omega_{VIII} \quad (37i)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = +\omega_I + \omega_{IV} - \omega_{VI} + 2\omega_{VII}. \quad (37j)$$

A estequiometria das equações de balanço corresponde ao mecanismo global de oito etapas para o etanol. Portanto, o mecanismo completo composto por 372 reações e 56 espécies é simplificado a um mecanismo reduzido com 8 reações e 10 espécies (VAZ, 2013).

Embora a redução do mecanismo completo do etanol tenha moderado a rigidez do problema, o sistema de equações diferenciais ordinárias do mecanismo reduzido do etanol ainda possui certo grau de rigidez, devido as diferentes ordens de grandeza das variáveis. Desta forma, o método numérico de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios será utilizado, pois é um método estável e eficiente.

### 3 MÉTODO DE ROSENBROCK

Os métodos de Rosenbrock surgiram em torno de 1963, com o intuito de propor uma opção para resolver equações implícitas, até então resolvidas por métodos iterativos. Rosenbrock desenvolveu uma nova classe de métodos de passo único, baseados em linearizações de métodos Runge-Kutta implícitos (ROSENBROCK, 1963). Os métodos evitam resolver sistemas não lineares, para resolver uma sequência de sistemas lineares, e assim são mais fáceis de implementar. Podem também ser encontrados na literatura como métodos de Runge-Kutta linearmente implícitos ou Runge-Kutta diagonalmente implícito (HAIRER; WANNER, 1996).

Neste capítulo, estuda-se o método de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios. É um método de passo simples, elaborado a partir dos métodos de Runge-Kutta diagonalmente implícitos (DIRK). O método permite a variação de tamanho do passo de integração devido à região de estabilidade ilimitada, de modo que se possa usar um incremento temporal pequeno onde a solução muda mais rapidamente e permita aumentar o tamanho do passo em regiões onde a solução é mais suave, obtendo uma redução no custo computacional (SEHNEM; QUADROS, 2017).

Para o desenvolvimento desta classe de métodos, utilizaremos a forma autônoma para sistemas de equações diferenciais ordinárias,

$$y' = f(y), \quad y(t_0) = y_0, \quad (38)$$

com  $y = y(t) \in R^m$ ,  $t \in R$  e  $f : R^m \rightarrow R^m$ . Um sistema autônomo é um sistema de equações diferenciais ordinárias que não depende das variáveis independentes. A forma autônoma é mais adequada devido à facilidade de manipular as equações e trabalhar com uma notação menos carregada. Isto não resulta em alterações no método, pois sistemas não autônomos  $y' = f(t, y)$  podem ser colocados na forma (38) simplesmente tratando a variável tempo  $t$  como uma variável dependente e acrescentando ao sistema a equação  $t' = 1$ .

O desenvolvimento de um método de Rosenbrock exige um estudo de como deve ser feita a aplicação dos métodos de passo único implícitos para resolver problemas não-lineares. A implicitude é solucionada usando um processo iterativo, nesse caso,

o processo iterativo de Newton-Raphson. Os processos descritos foram estudados detalhadamente por SARTORI (2014).

Um método implícito simples para mostrar o desenvolvimento do método de Rosenbrock, também foi usado. Considere o método de Euler implícito aplicado ao problema de valor inicial (38),

$$y_{n+1} = y_n + hf(y_{n+1}), \quad y(t_0) = y_0, \quad (39)$$

com  $h = t_{n+1} - t_n$  o tamanho do passo de tempo e  $y_n$  uma aproximação para  $y(t_n)$ . Cada passo do método, é equivalente a encontrar o zero de  $F$ , sendo  $F : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$  dada por

$$F(y) = y - y_n - hf(y). \quad (40)$$

Uma iteração de Newton para a equação acima, é dada por

$$y^{[1]} = y^{[0]} - J_F^{-1}(y^{[0]})F(y^{[0]}), \quad (41)$$

em que  $J_F(y^{[0]}) = (\partial F / \partial y)(y^{[0]})$  é a matriz Jacobiana das derivadas de  $F$  em relação a  $y$ .

No desenvolvimento destes métodos, vamos fazer somente uma iteração de Newton. Supondo que  $y_n$  como valor inicial  $y_n = y^{[0]}$  e  $y_{n+1} = y^{[1]}$  como a primeira iteração, segue que

$$y_{n+1} = y_n - J_F^{-1}(y_n)F(y_n). \quad (42)$$

Considerando  $I$  a matriz identidade  $m \times m$ , temos  $J_F(y_n) = I - hJ_f(y_n)$  com  $J_f = \frac{\partial f}{\partial y}(y_n)$  e  $F(y_n) = -hf(y_n)$ . Fazendo as substituições, obtemos a equação

$$y_{n+1} = y_n - [I - hJ_f(y_n)]^{-1}(-hf(y_n)). \quad (43)$$

Definimos o vetor  $\kappa = y_{n+1} - y_n$ , multiplicamos em ambos os lados da equação (43) por  $[I - hJ_f(y_n)]$  e dividimos por  $h$ , obtendo as fórmulas

$$\begin{aligned} \left[\frac{1}{h}I - J_f(y_n)\right] \kappa &= f(y_n), \\ y_{n+1} &= y_n + \kappa. \end{aligned} \quad (44)$$

A solução numérica de (44) é eficientemente calculada, resolvendo um sistema de equações lineares  $\left[\frac{1}{h}I - J_f(y_n)\right]$  a cada passo do intervalo de integração. Reduz-se os custos computacionais evitando o cálculo de uma matriz inversa e a resolução de sistemas de equações não-lineares.

A ideia de Rosenbrock foi linearizar um método de Runge-Kutta diagonalmente implícito, já que este possui uma fórmula que permite desenvolver métodos de muitos estági-

os e ordem elevada. O processo é equivalente a aplicar uma iteração de Newton e não continuar usando o processo iterativo até a convergência.

Os coeficientes utilizados no método de Rosenbrock determinam novas propriedades de estabilidade e condições de ordem, diferentes das condições dos métodos de Runge-Kutta. Para obter um método de Runge-Kutta de  $p$ -ésima ordem, deve-se expandir a equação:

$$c\kappa_i = hf(y_n + \sum_{j=1}^s a_{ij}\kappa_j), \quad i = 1, \dots, s \quad (45a)$$

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^s b_i\kappa_i, \quad (45b)$$

que é obtida através da aplicação de um método Runge-Kutta (RK) de  $s$ -estágios ao problema (38), em série de Taylor até o termo da ordem desejada e comparando com a série de Taylor da solução exata correspondente (SEHNEM, 2018). As condições de ordem para o método Rosenbrock de quarta ordem são:

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i = 1 \quad (46a)$$

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i \alpha_i = \frac{1}{2} - d \quad (46b)$$

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i \alpha_i^2 = \frac{1}{3} \quad (46c)$$

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i \alpha_i^3 = \frac{1}{4} \quad (46d)$$

$$\alpha_2 a_{32} \gamma_3 + (\alpha_2 a_{42} + \alpha_3 a_{43}) \gamma_4 = d^2 - d + \frac{1}{6} \quad (46e)$$

$$\alpha_2^2 a_{32} \gamma_3 + (\alpha_2^2 a_{42} + \alpha_3^2 a_{43}) \gamma_4 = -\frac{d}{3} + \frac{1}{12} \quad (46f)$$

$$\alpha_2 \alpha_3 a_{32} \gamma_3 + (\alpha_2 a_{42} + \alpha_3 a_{43}) \alpha_4 \gamma_4 = -\frac{d}{3} + \frac{1}{24} \quad (46g)$$

$$\alpha_2 a_{32} a_{43} \gamma_4 = -d^3 + \frac{3}{2}d^2 - \frac{1}{2}d + \frac{1}{24} \quad (46h)$$

$$\alpha_2 = a_{21} \quad (46i)$$

$$\alpha_3 = a_{31} + a_{32} \quad (46j)$$

$$\alpha_4 = a_{41} + a_{42} + a_{43} \quad (46k)$$

considerando  $\alpha_1 = 0$ .

O sistema de equações (46) tem 14 coeficientes desconhecidos em 11 equações. Como há mais coeficientes do que equações para serem satisfeitas, esses parâmetros podem ser escolhidos de forma a:

- i. controlar a estabilidade numérica;
- ii. aumentar a eficiência computacional;
- iii. minimizar erros.

Depois de definir o parâmetro  $d$ , a ser descrito a seguir, - os parâmetros  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  são escolhidos de forma que  $|a_{ij}| \leq 1$  e  $|\alpha_i| \leq 1$ . Essa escolha tem como objetivo reduzir o acúmulo de erros de arredondamento.

A análise da estabilidade para o método de Rosenbrock considera algumas definições e teoremas, enumerados por (BUI, 1979b). Assim sendo, obtém-se um método de quarta ordem com quatro estágios. O método de Rosenbrock definido por (BUI, 1979b) é:

$$c\kappa_i = f(y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij}\kappa_j) + d_i h J(y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij}\kappa_j) \kappa_i, \quad (47a)$$

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^s \gamma_i \kappa_i. \quad (47b)$$

**Definição 1** Um método é chamado A-estável, segundo (DAHLQUIST, 1963), se e somente se  $|y_{n+1}/y_n| = c \leq 1$  quando' é aplicado com qualquer passo  $h$  positivo na equação teste

$$y' = \lambda y, \quad (48)$$

em que  $\lambda$  são autovalores complexos com parte real negativa.

**Definição 2** Um método é definido L-estável se ele é A-estável e  $c \rightarrow 0$  quando  $\lambda h \rightarrow -\infty$  (LAMBERT, 1973).

O conceito de L-estabilidade é muito importante, já que métodos A-estáveis que não são controlados ao máximo quando  $\lambda h \rightarrow -\infty$  não geram resultados satisfatórios (BUI; BUI, 1979). Esse comportamento assintótico indesejável normalmente resulta em soluções oscilatórias para sistemas muito rígidos. Sendo assim, para sistemas extremamente rígidos é desejável utilizar métodos L-estáveis ao invés de A-estáveis.

Para o método de Rosenbrock, a condição de L-estabilidade é equivalente às duas condições seguintes:

- i.  $|y_{n+1}/y_n| \leq 1$  com  $Re(\lambda h) = 0$ ;
- ii.  $y_{n+1}/y_n$  tem numerador com grau menor que o denominador em  $\lambda h$ .

Para a implementação, inicia-se com a apresentação do método de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios. Para encontrarmos os coeficientes  $d_i$  do método de Rosenbrock, utilizaremos um polinômio de Laguerre de ordem 4, da forma:

$$L_4(x) = \frac{1}{24}(x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24), \quad (49)$$

cujas raízes são: 0,3225476896; 1,7457611012; 4,5366202969 e 9,3950709123. Dessa maneira, a condição para L-estabilidade requer que o parâmetro  $d$  tenha um dos seguintes valores:  $d_1 = 3,100316735$ ,  $d_2 = 0,5728160625$ ,  $d_3 = 0,2204284103$  ou  $d_4 = 0,1064387921$ . Ao usar o valor de  $d_2$  para  $d$ , (BUI, 1977) desenvolveu um método L-estável de quarta ordem. Esse método está definido pelo conjunto de parâmetros descritos na Tabela 3.

Tabela 3.1: Parâmetros para o método Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios.

Parâmetros	Valor
$\gamma_1$	0,9451564786
$\gamma_2$	0,341323172
$\gamma_3$	0,5655139575
$\gamma_4$	-0,8519936081
$a_{21}$	-0,5
$a_{31}$	-0,1012236115
$a_{32}$	0,9762236115
$a_{41}$	-0,3922096763
$a_{42}$	0,7151140251
$a_{43}$	0,1430371625

Fonte: BUI (1977).

O método de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios é dado por:

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^4 \gamma_i \kappa_i, \quad (50)$$

$$\kappa_1 = f(y_n)/A(y_n), \quad (51a)$$

$$\kappa_2 = f(y_n + h(a_{21}\kappa_1))/A(y_n), \quad (51b)$$

$$\kappa_3 = f(y_n + h(a_{31}\kappa_1 + a_{32}\kappa_2))/A(y_n), \quad (51c)$$

$$\kappa_4 = f(y_n + h(a_{41}\kappa_1 + a_{42}\kappa_2 + a_{43}\kappa_3))/A(y_n), \quad (51d)$$

onde

$$A(y_n) = \left[ I - hd \frac{\partial f(y_n)}{\partial y} \right]. \quad (52)$$

Segundo (BORTOLI; ANDREIS; PEREIRA, 2015), a estimativa de erro local é:

$$E_{n+1} = \frac{\|y_{n+1}^* - y_{n+1}\|}{2^p - 1}, \quad (53)$$

onde  $\rho'$  é a ordem do método e a norma  $\|\cdot\|$  é dada por

$$\|y\| = \left[ \frac{1}{\phi} \sum_{i=1}^{\phi} \left( \frac{y_{n+1}^i}{y_{max}^i} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (54)$$

em que  $\phi$  é o número de espécies envolvidas no mecanismo.

A estimativa de erro global é:

$$Eg_{n+1} = \max(|y(n+1) - y^{*,2}|), \quad (55)$$

em que  $y^{*,2}$  é calculado pelo método de Rosenbrock usando passo  $h/2$  e  $y^{*,1}$  como condição inicial, sendo que  $y^{*,1}$  foi calculado com passo  $h$  e usando  $y_n$  como condição inicial.

Levando em consideração uma tolerância  $\varepsilon$ , pode-se optar pelo procedimento a seguir para determinar o passo temporal:

- Se  $E_{n+1} > \varepsilon$  o incremento é rejeitado e  $h$  deve ser reduzido.
- Se  $\frac{3\varepsilon}{4} < E_{n+1} < \varepsilon$  o incremento é aceito, mas  $h$  deve ser reduzido.
- Se  $\frac{\varepsilon}{10} < E_{n+1} < \frac{3\varepsilon}{4}$  o incremento é aceito e  $h$  deve ser mantido o mesmo.
- Se  $E_{n+1} < \frac{\varepsilon}{10}$  o incremento é aceito e  $h$  pode ser aumentado.

Os coeficientes  $\frac{3}{4}$  e  $\frac{1}{10}$  utilizados acima foram escolhidos a partir de experimentação numérica (BORTOLI; ANDREIS; PEREIRA, 2015).

Então, ao invés de utilizar um passo temporal pequeno em todo o intervalo de integração para controlar as regiões com maior rigidez, usamos um controle de passo adaptativo. Dessa forma, para captar mudanças significativas das concentrações das espécies em algumas regiões reduz-se o incremento temporal, enquanto que em regiões com rigidez menor o passo é aumentado a fim de diminuir o tempo computacional.

Na Equação (53), calculam-se as variáveis  $y_{n+1}^*$  e  $y_{n+1}$  usando o passo de tempo  $h$  e  $h/2$ , respectivamente. Para evitar a divergência durante o processo iterativo, o incremento para o passo precisa ser limitado, o que pode ser feito pela seguinte relação:

$$h_{n+1} = h_n \min \left[ 10, \max \left( 0, 1; \frac{0,9}{\Delta y} \right)^2 \right]. \quad (56)$$

Também é necessário que os valores para o passo sejam limitados por um passo máximo e mínimo, o incremento temporal inicial deve ser suficientemente pequeno e, no caso da rejeição de  $h_{n+1}$  o fator de crescimento na próxima iteração deve ser igual a 1, ao invés de 10, como consta na equação (56) (SEHNEM, 2018).



## 4 RESULTADOS NUMÉRICOS

Neste capítulo, apresentam-se os resultados da simulação das concentrações do mecanismo reduzido do etanol pelo método de Rosenbrock. As frações molares e mássicas do etanol foram determinadas, seus gráficos são mostrados nas Figuras 4.2 e 4.3 e seus resultados foram comparados com os dados do software Gaseq nas Tabelas 4.2 e 4.3.

Utilizando linguagem FORTRAN 90, foi implementado o método de Rosenbrock de 4 estágios, com dupla precisão e tolerância de erro  $\epsilon = 10^{-7}$ . O resultado do processo de combustão do mecanismo reduzido de  $C_2H_5OH$  pode ser visto na Figura 4.1, em termos de tempo necessário para atingir o equilíbrio químico.

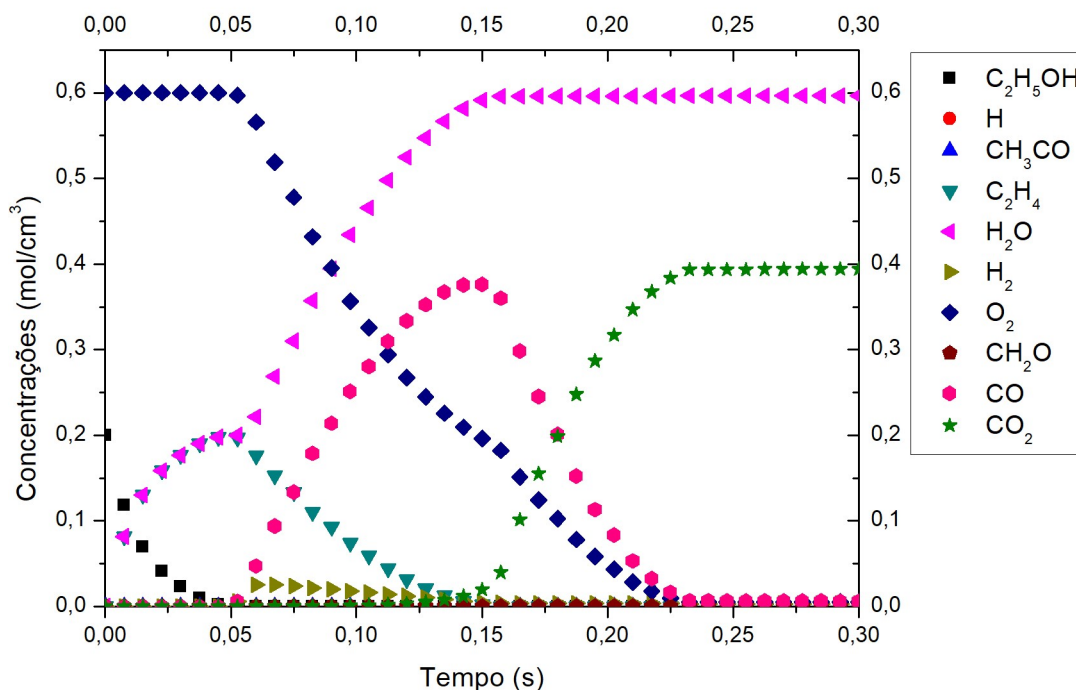


Figura 4.1: Simulação das concentrações das espécies do mecanismo reduzido do etanol em relação ao tempo.

Para atingir o equilíbrio químico foram necessários 0,30s, aproximadamente. As

concentrações no decorrer do intervalo de tempo podem ser observadas na Figura 4.1 e na Tabela 4.1. A uma temperatura fixada de  $900\text{ K}$ , as concentrações iniciais apresentam um perfil decrescente e são completamente consumidas a aproximadamente  $0,05\text{ s}$  ( $C_2H_5OH$ ) e  $0,30\text{ s}$  ( $O_2$ ), respectivamente. Tem-se como produtos finais da combustão do etanol, percentuais consideráveis de  $H_2O$  e  $CO_2$ , um resultado satisfatório, comparado com a reação global do etanol  $C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 3H_2O + 2CO_2$  e sua cadeia principal apresentada na Figura 2.1.

Nota-se que, algumas espécies não tem um crescimento visível, na Figura 4.1, pois são produzidas e consumidas rapidamente. Contudo, optamos por um mecanismo de 10 espécies e 8 reações, por isso todas as espécies são ilustradas na figura.

Tabela 4.1: Concentrações das espécies obtidas na integração do mecanismo reduzido para combustão do  $C_2H_5OH$ .

Tempo (s)	$C_2H_5OH$	$H$	$CH_3HCO$	$C_2H_4$	$H_2O$
0,00	$0,20 \times 10^0$	$0,1 \times 10^{-6}$	$0,1 \times 10^{-8}$	$0,1 \times 10^{-15}$	$0,1 \times 10^{-7}$
0,05	$0,11 \times 10^{-3}$	$0,99 \times 10^{-8}$	$0,14 \times 10^{-7}$	$0,19 \times 10^0$	$0,19 \times 10^0$
0,10	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,35 \times 10^{-9}$	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,68 \times 10^{-1}$	$0,44 \times 10^0$
0,15	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,19 \times 10^{-2}$	$0,59 \times 10^0$
0,20	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,35 \times 10^{-7}$	$0,59 \times 10^0$
0,25	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,13 \times 10^{-9}$	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,42 \times 10^{-6}$	$0,59 \times 10^0$
0,30	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,13 \times 10^{-9}$	$0,10 \times 10^{-9}$	$0,13 \times 10^{-5}$	$0,59 \times 10^0$

Tempo (s)	$H_2$	$O_2$	$CH_2O$	$CO$	$CO_2$
0,00	$0,10 \times 10^{-10}$	$0,60 \times 10^0$	$0,10 \times 10^{-7}$	$0,1 \times 10^{-10}$	$0,1 \times 10^{-10}$
0,05	$0,14 \times 10^{-7}$	$0,6 \times 10^0$	$0,10 \times 10^{-6}$	$0,34 \times 10^{-9}$	$0,10 \times 10^{-9}$
0,10	$0,17 \times 10^{-1}$	$0,34 \times 10^0$	$0,39 \times 10^{-7}$	$0,26 \times 10^0$	$0,91 \times 10^{-3}$
0,15	$0,48 \times 10^{-2}$	$0,19 \times 10^0$	$0,33 \times 10^{-8}$	$0,37 \times 10^0$	$0,19 \times 10^{-1}$
0,20	$0,37 \times 10^{-2}$	$0,48 \times 10^{-1}$	$0,26 \times 10^{-9}$	$0,93 \times 10^{-1}$	$0,30 \times 10^0$
0,25	$0,32 \times 10^{-2}$	$0,49 \times 10^{-2}$	$0,58 \times 10^{-8}$	$0,65 \times 10^{-2}$	$0,39 \times 10^0$
0,30	$0,31 \times 10^{-2}$	$0,49 \times 10^{-2}$	$0,58 \times 10^{-8}$	$0,59 \times 10^{-2}$	$0,39 \times 10^0$

Os resultados foram comparados com o software Gaseq, tendo em vista a escassez de dados experimentais para comparação em relação à concentração molar. Este utiliza um método numérico baseado na minimização de energia livre de Gibbs, podendo ser utilizado como ferramenta para obter-se as concentrações dos reagentes e produtos das reações químicas da combustão. A principal função deste software é gerar dados indicativos sobre as emissões para diferentes combustíveis, no caso deste trabalho, a combustão do etanol. Considera-se ainda o ar como uma mistura

composta por 23,7% de  $O_2$  e de 76,3% de  $N_2$ .

As frações molares iniciais para o etanol são: 7,25% de  $C_2H_5OH$ , 21,74% de  $O_2$  e 71,01% para o  $N_2$ . Os dados da fração molar no decorrer do intervalo de tempo são apresentados na Figura 4.2. A comparação da fração molar das espécies em equilíbrio fornecido pelo Gaseq consta na Tabela 4.2.

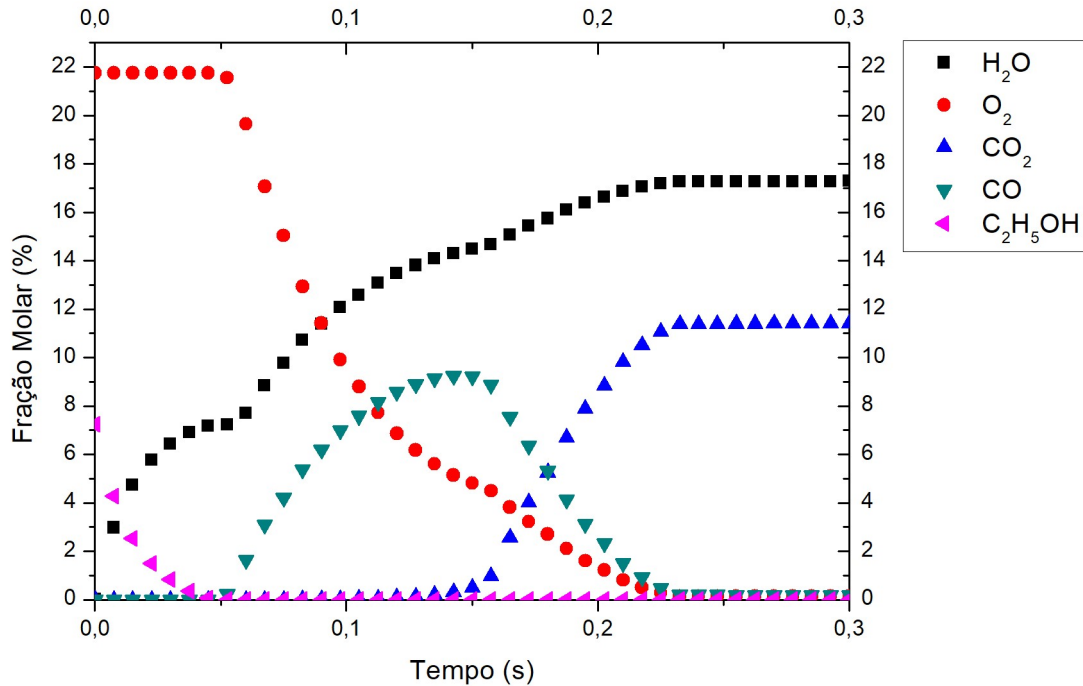


Figura 4.2: Fração molar da combustão do etanol em relação ao tempo.

Tabela 4.2: Comparação da fração molar dos resultados obtidos com o software Gaseq, para o  $C_2H_5OH$ .

Espécie	Presente trabalho (%)	Gaseq (%)
$H_2O$	17,27	17,74
$O_2$	0,14	0,50
$CO_2$	11,42	10,70
$CO$	0,15	1,50
$N_2$	71,02	69,21

As frações mássicas iniciais para o etanol são: 10,12% de  $C_2H_5OH$ , 20,46% de  $O_2$  e 69,42% para o  $N_2$ . Os resultados numéricos obtidos são apresentados na Figura 4.3. A comparação da fração mássica das espécies em equilíbrio fornecido pelo Gaseq consta na Tabela 4.3. Percebe-se no presente trabalho uma redução do  $CO$  e do  $O_2$  em relação ao Gaseq, ocasionando numa maior formação de  $CO_2$ .

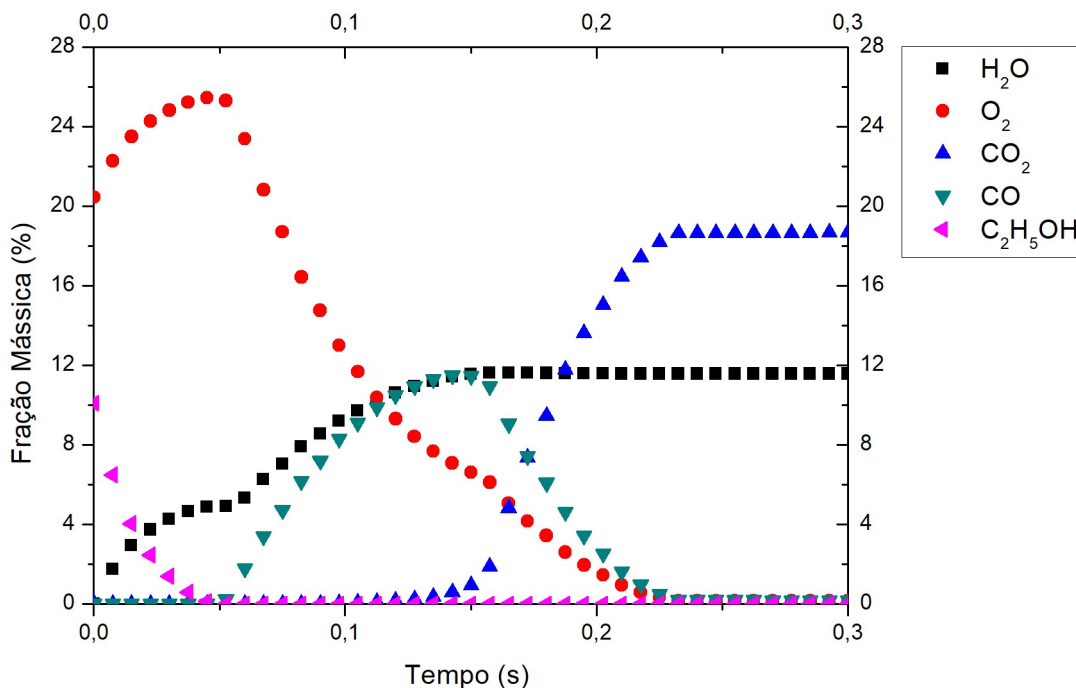


Figura 4.3: Fração mássica da combustão do etanol em relação ao tempo.

Tabela 4.3: Comparação da fração mássica do etanol dos resultados obtidos com o software Gaseq, para o  $C_2H_5OH$ .

Espécie	Presente trabalho (%)	Gaseq (%)
$H_2O$	11,56	11,5
$O_2$	0,16	0,6
$CO_2$	18,69	16,95
$CO$	0,16	1,60
$N_2$	69,43	68,72

A partir dos gráficos Fig. 4.1, Fig. 4.2, Fig. 4.3, gerados pelo autor e da comparação com o Gaseq, nota-se que os resultados apresentam boa concordância. Salienta-se que através dos resultados obtidos para a concentração do etanol (Fig.4.1 e Tab. 4.1), é possível visualizar o comportamento de cada uma espécies ao longo do processo de combustão.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

No decorrer do trabalho, foi realizada uma revisão sobre os conceitos fundamentais da cinética química, os quais são essenciais para o desenvolvimento do método de redução sistemático e para a simulação numérica. O mecanismo cinético reduzido do etanol, com 8 etapas e 10 espécies, foi obtido a partir do método de redução sistemático, que é a soma das hipóteses de regime permanente e equilíbrio parcial. A exibição dos gráficos da concentração molar de cada espécie envolvida no mecanismo reduzido do etanol, da fração mássica e da fração molar são fornecidos. Os dados obtidos são comparados com o software Gaseq, apresentando em todos os casos resultados satisfatórios.

A redução e simplificação de mecanismos cinéticos de grande porte, como os mecanismos de biocombustíveis, fornecem diversos benefícios ao estudo do processo de combustão de biocombustíveis, e sobretudo é uma solução eficiente para a rigidez que os sistemas químicos de grande porte apresentam, viabilizando assim sua simulação numérica e apresentando redução significativa dos custos computacionais.

As equações diferenciais ordinárias do mecanismo reduzido do etanol que representam as concentrações das espécies químicas envolvidas, foram resolvidas numericamente. O método de Rosenbrock de 4 estágios foi escolhido para a simulação, apresentando estabilidade numérica necessária na obtenção dos resultados. A linguagem Fortran 90 foi utilizada para a simulação, a partir dos resultados obtidos foram gerados gráficos que exibem o comportamento da espécies no decorrer do tempo. Esses dados obtidos foram comparados com o Gaseq e apresentaram boa concordância.

Este trabalho busca colaborar na área ambiental, através do estudo de mecanismos cinéticos reduzidos do etanol, servindo para embasar pesquisas relacionadas à crescente emissão de poluentes através da queima de combustíveis fósseis ou renováveis.

### 5.1 Perspectivas futuras

Propõe-se para trabalhos futuros as seguintes ideias:

- Aplicar o mesmo procedimento para mecanismos de moléculas maiores de bi-ocombustíveis, bem como, para diferentes mecanismos reduzidos de um combustível;
- Utilizar o método numérico de Rosenbrock para mecanismos reduzidos obtidos por diferentes técnicas de redução;
- Realizar uma comparação dos resultados do mecanismo reduzido com os de um mecanismo completo seria importante. Há disponibilidade de alguns softwares que desempenham esse tipo de simulação.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, A.; MONTEIRO, A.; SOTTOMAYOR, C.; AZEVEDO, D.; MACHADO, E.; PEREIRA, J.; SANTANA, M. J.; LOUREIRO, S. **Produção de Biocombustíveis**. 2012. Dissertação de Mestrado — FEUP/Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- ATKINS, P.; JONES, L. (Ed.). **Princípios de Química**. Bookman, 2006. v.3.
- BORTOLI, A. L. D.; ANDREIS, G. S. L.; PEREIRA, F. N. **Modeling and Simulation of Reactive Flows**. Elsevier, 2015.
- BORTOLI, A. L. D.; LORENZZETTI, G. S. **Introdução a Combustão**. Fundação Biblioteca Nacional, 2010.
- BOYCE, J. K. Em política climática, sigamos a lógica do capital. **Pontes**, v.5, 2009.
- BRASIL. **Matriz energética**. Disponível em: <http://www.brasil.gov.br>, 2017.
- BUI, T. D. On an L-stable method for stiff differential equations. **Information Processing Letters**, v.6, p.158–161, 1977.
- BUI, T. D. A note on the Rosenbrock procedure. **Mathematics of Computation**, v.33, p.971–975, 1979b.
- BUI, T. D.; BUI, T. R. Numerical methods for extremely stiff systems of ordinary differential equations. **Applied Mathematical Modelling**, v.3, p.355–358, 1979.
- CANA, N. **Propriedades Físico-Químicas do etanol**. Disponível em: <https://www.novacana.com>, 2018.
- COSTA, B. P. da. **Obtenção de etanol a partir de caju**. 2017. Monografia — Universidade de Brasília, Brasília, DF.
- CURTISS, C.; HIRSCHFELDER, J. O. Integration of stiff equations. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v.38, p.235, 1952.

DAHLQUIST, G. G. A special stability problem for linear multistep methods. **BIT Numerical Mathematics**, v.3, p.27–43, 1963.

FERNANDES, R. **Avaliação da produção de etanol empregando milho como matéria-prima**. Uberlândia/MG, 2019.

GIMENEZ, A. R.; ALTOPIEDI, L. G.; CARBALLO, N. V.; SILVA, L. C. M.; LIRIA, C. W. The rise in productivity and search for excellence in the Brazilian ethanol production: a success story. **Revista Internacional de Desenvolvimento Local**, v.7, p.01–19, 2018.

HAIRER, E.; WANNER, G. **Solving Ordinary Differential Equation II**. Springer, 1996. v.2.

KUO, K. K. **Principles of Combustion**. 2.ed. Wiley-Interscience, 2005. 768p.

LAMBERT, J. D. **Computational Methods in Ordinary Differential Equations**. New York: Wiley, 1973.

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.

MASIERO, G.; LOPES, H. Etanol e biodiesel como recursos energéticos alternativos: perspectivas da América Latina e da Ásia. **Revista Brasileira de Política Internacional**, v.51, p.60–79, 2008.

MENEGUELLO, L. A.; CASTRO, M. C. A. A. de. O Protocolo de Kyoto e a geração de energia elétrica pela biomassa da cana-de-açúcar como mecanismo de desenvolvimento limpo. **Revista Internacional de Desenvolvimento Local**, v.8, p.33–43, 2007.

MILANEZ, A.; NYKO, D.; VALENTE, M.; SOUSA, L.; BONOMI, A.; JESUS, C.; WATANABE, M.; CHAGAS, M.; REZENDE, M.; COVALETT, O.; JUNQUEIRA, T.; GOUVEIA, V. De promessa à realidade: como o etanol celulósico pode revolucionar a indústria de cana-de-açúcar. **Biocombustíveis BNDES Setorial**, p.237–294, 2015.

PESQUISA ENERGÉTICA, E. de. Balanço Energético Nacional 2018. **Brasil**, 2018.

PETRÓLEO, G. N. e. B. Agência Nacional do. **Etanol**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>, 2018.

RIZZO, L. G. P.; PIRES, M. C. A questão energética: da exaustão do modelo fóssil ao desafio da sustentabilidade. **Revista de Economia e Relações Internacionais**, v.3, p.88–103, 2005.

ROSENBROCK, H. H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations. **The Computer Journal**, v.5, p.329–330, 1963.



SARTORI, L. M. **Métodos para resolução de EDOs stiff resultantes de modelos químicos atmosféricos**. 2014. Tese de Doutorado — Universidade de São Paulo., São Paulo/SP.

SEHNEM, R. **Modelagem numérica para a obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano**. 2018. Dissertação de Mestrado — PPGMMat-IFM/Universidade Federal de Pelotas, Pelotas/RS.

SEHNEM, R.; QUADROS, R. S. Simulação numérica de EDOs rígidas via método de Rosenbrock:a combustão do metano. **XIX Encontro de Pós Graduação/UFPEL**, 2017.

TURNES, S. R. **Introdução a Combustão: Conceitos e Aplicações**. 3.ed. Porto Alegre: AMGH Editora Ltda, 2013.

VAZ, F. A. **Modelagem e Simulação de Chamas Difusivas Turbulentas de Etanol**. 2013. Tese de Doutorado — PPGMAp/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS.

VIEGAS, M.; RAMOS, M. J.; FERNANDES, P. A. Biocombustíveis, serão a solução? **Revista de Ciência Elementar**, v.6, 2018.

WALTER, A. O Mercado Internacional de Etanol: que papel cabe ao Brasil? **Pontes**, p.22–24, 2007.

WESTBROOK, C. K.; PITZ, W. J.; MEHL, M. **Recent Developments in Detailed Chemical Kinetic Mechanisms**. 2008.

ZAMBELLI, S. **Chemical Kinetics**. 1.ed. Croàcia: Vivek Patel, 2012.

## ANEXO A MECANISMO DE OXIDAÇÃO DO ETANOL

O mecanismo de oxidação do etanol é listado na Tabela A.1 e consiste de 56 espécies e 372 reações reversíveis (MARINOV, 1999). A eficiência do elemento  $M$  e as correções da pressão são necessárias para a dissociação, a recombinação, e a adição de reações. A velocidade específica  $k$  de cada reação elementar da Tabela A.1 é obtida através da relação

$$k = AT^{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{R_u T}\right), \quad (57)$$

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

Tabela A.1: Mecanismo completo de oxidação para chamas de Etanol/Ar (MARINOV, 1999).

Nº	Reação	$A$	$\beta$	$E_a$
Submecanismo Hidrogênio/Oxigênio				
1	$OH + H_2 = H + H_2O$	$2,14E + 08$	1,52	3449
2	$O + OH = O_2 + H$	$2,02E + 14$	-0,4	0
3	$O + H_2 = OH + H$	$5,06E + 04$	2,67	6290
4	$H + O_2(+M) = HO_2(+M)^\alpha$	$4,52E + 13$	0	0
Limite a baixa pressão		$1,05E + 19$	-1,257	0
Eficiência do elemento $M$ :				
$H_2O = 0, H_2 = 0, N_2 = 0,$				
$CH_4 = 10, CO_2 = 3,8$ e $CO = 1,9$				
5	$OH + H_2O = H_2O + O_2$	$2,13E + 28$	-4,827	3500
6	$H + HO_2 = OH + OH$	$1,50E + 14$	0	1000

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
7	$H + HO_2 = H_2 + O_2$	$6,63E + 13$	0	2126
8	$H + HO_2 = O + H_2O$	$3,01E + 13$	0	1721
9	$O + HO_2 = O_2 + OH$	$3,25E + 13$	0	0
10	$2OH = O + H_2O$	$3,57E + 04$	2,4	-2112
11	$H + H + M = H_2 + M$	$1,00E + 18$	-1	0
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 0, H_2 = 0$			
12	$H + OH + M = H_2O + M$	$2,21E + 22$	-2	0
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 6,4$			
13	$H + O + M = OH + M$	$4,71E + 18$	-1	0
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 6,4$			
14	$O + O + M = O_2 + M$	$1,89E + 13$	0	-1788
15	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$4,20E + 14$	0	11982
16	$OH + OH(+M) = H_2O_2(+M)^\gamma$	$1,24E + 14$	-0,37	0
	Limite a baixa pressão	$3,04E + 30$	-4,63	2049
	Parâmetros da forma de Troe : $a = 0,47,$ $T^* = 2000, T^{**} = 1,00E+, T^{***} = 100$			
17	$H_2O_2 + H = HO_2 + H_2$	$1,98E + 06$	2	2435
18	$H_2O_2 + H = OH + H_2O$	$3,07E + 13$	0	4217
19	$H_2O_2 + O = OH + HO_2$	$9,55E + 06$	2	3970
20	$H_2O_2 + OH = H_2O + HO_2$	$2,40E + 00$	4,042	-2162
	Submecanismo do Hidrocarboneto C1			
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 : $a = 0,405,$ $T^* = 69,6, T^{**} = 1,00E + 15, T^{***} = 1120$			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
22	$CH_3 + H(+M) = CH_4(+M)$	$2,14E + 15$	-0,4	0
	Limite a baixa pressão	$3,31E + 30$	-4	2108
	Parâmetros da forma de Troe : $a = 0,$ $T^* = 1,00E - 15, T^{**} = 40, T^{***} = 1,00E - 15$			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
23	$CH_4 + H = CH_3 + H_2$	$2,20E + 04$	3	8750
24	$CH_4 + OH = CH_3 + H_2O$	$4,19E + 06$	2	2547
25	$CH_4 + O = CH_3 + OH$	$6,92E + 08$	1,56	8485
26	$CH_4 + HO_2 = CH_3 + H_2O_2$	$1,12E + 13$	0	24640
27	$CH_3 + HO_2 = CH_3O + OH$	$7,00E + 12$	0	0
28	$CH_3 + HO_2 = CH_4 + O_2$	$3,00E + 12$	0	0
29	$CH_3 + O = CH_2O + H$	$8,00E + 13$	0	0
30	$CH_3 + O_2 = CH_3O + O$	$1,45E + 13$	0	29209
31	$CH_3 + O_2 = CH_2O + OH$	$2,51E + 11$	0	14640
32	$CH_3O + H = CH_3 + OH$	$1,00E + 13$	0	0
33	$CH_2OH + H = CH_3 + OH$	$1,00E + 13$	0	0
34	$CH_3 + OH = CH_2(s) + H_2O$	$2,00E + 13$	0	550
35	$CH_3 + OH = CH_2 + H_2O$	$3,00E + 06$	2	2500
36	$CH_3 + OH = HCH + H_2$	$1,00E + 13$	0	-415
37	$CH_3 + H = CH_2 + H_2$	$9,00E + 13$	0	15100
38	$CH_3 + M = CH + H_2 + M$	$6,90E + 14$	0	82469
39	$CH_3 + M = CH_2 + H + M$	$1,90E + 16$	0	91411
40	$CH_3 + OH(+M) = CH_3OH(+M)$	$8,70E + 13$	0,1	0
	Limite a baixa pressão	$5,75E + 41$	-7,4	626
	Parâmetros da forma de $T_{roe}$ : $a = 0,025$ , $T^* = 8000$ , $T^{**} = 3000$ , $T^{***} = 1,00E - 15$			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 10$ , $H_2 = 2$ , $CO_2 = 3$ , $CO = 2$			
41	$CH_3OH(+M) = CH_2(s) + H_2O(+M)$	$2,84E + 10$	1	83871
	Limite a baixa pressão	$1,78E + 49$	-8,81	93369
	Parâmetros da forma de $T_{roe}$ : $a = 0,9$ , $T^* = 980$ , $T^{**} = 5100$ , $T^{***} = 740$			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 10$ , $H_2 = 2$ , $CO_2 = 3$ , $CO = 2$			
42	$CH_3OH(+M) = HCOH + H_2(+M)$	$4,20E + 09$	1,12	85604
	Limite a baixa pressão	$5,02E + 47$	-8,4	94823
	Parâmetros da forma de $T_{roe}$ : $a = 0,9$ , $T^{***} = 915$ , $T^{**} = 4615$ , $T^{****} = 615$			
	Eficiência do elemento M: $H_2O = 10$ , $H_2 = 2$ , $CO_2 = 3$ , $CO = 2$			
43	$CH_3OH(+M) = CH_2O + H_2(+M)$	$2,03E + 09$	1	91443

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	$A$	$\beta$	$E_a$
	Limite a baixa pressão	$9,78E + 47$	$-8,4$	101761
	Parâmetros da forma de $T_{roe} : a = 0,9,$ $T^* = 1125, T^{**} = 5700, T^{***} = 825$			
	Eficiência do elemento $M$ : $H_2O = 10, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
44	$CH_3OH + OH = CH_2OH + H_2O$	$2,61E + 05$	2,182	-1344
45	$CH_3OH + OH = CH_3O + H_2O$	$2,62E + 06$	2,056	916
46	$CH_3OH + O = CH_2OH + OH$	$3,88E + 05$	2,5	3080
47	$CH_3OH + H = CH_2OH + H_2$	$1,70E + 07$	2,1	4868
48	$CH_3OH + H = CH_3O + H_2$	$4,24E + 06$	2,1	4868
49	$CH_3OH + CH_3 = CH_2OH + CH_4$	$3,19E + 01$	3,17	7171
50	$CH_3OH + CH_3 = CH_3O + CH_4$	$1,45E + 01$	3,1	6935
51	$CH_3OH + HO_2 = CH_2OH + H_2O_2$	$9,64E + 10$	0	12578
52	$CH_2O + H(+M) = CH_3O(+M)$	$5,40E + 11$	0,454	2600
	Limite a baixa pressão	$1,50E + 30$	$-4,8$	5560
	Parâmetros da forma de $T_{roe} : a = 0,758,$ $T^* = 1555, T^{**} = 4200, T^{***} = 94$			
	Eficiência do elemento $M$ : $H_2O = 5$			
53	$CH_2O + H(+M) = CH_2OH(+M)$	$5,40E + 11$	0,454	3600
	Limite a baixa pressão	$9,10E + 31$	$-4,82$	6530
	Parâmetros da forma de $T_{roe} : a = 0,719,$ $T^* = 1291, T^{**} = 4160, T^{***} = 103$			
	Eficiência do elemento $M$ : $H_2O = 5$			
54	$CH_3O + CH_3 = CH_2O + CH_4$	$1,20E + 13$	0	0
55	$CH_3O + H = CH_2O + H_2$	$2,00E + 13$	0	0
56	$CH_2OH + H = CH_2O + H_2$	$2,00E + 13$	0	0
57	$CH_3O + OH = CH_2O + H_2O$	$1,00E + 13$	0	0
58	$CH_2OH + OH = CH_2O + H_2O$	$1,00E + 13$	0	0
59	$CH_3O + O = CH_2O + OH$	$1,00E + 13$	0	0
60	$CH_2OH + O = CH_2O + OH$	$1,00E + 13$	0	0
61	$CH_3O + O_2 = CH_2O + HO_2$	$6,30E + 10$	0	2600
62	$CH_2OH + O_2 = CH_2O + HO_2$	$1,57E + 15$	-1	0
63	$HCOH + OH = HCO + H_2O$	$2,00E + 13$	0	0
64	$HCOH + H = CH_2O + H$	$2,00E + 14$	0	0

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
65	$HCOH + O = CO + OH + H$	$8,00E + 13$	0	0
66	$HCOH + O_2 = CO + OH + OH$	$1,00E + 13$	0	0
67	$HCOH + O_2 = CO_2 + H_2O$	$1,00E + 13$	0	
68	$HCOH = CH_2O$	$2,10E + 19$	-3,07	31700
69	$CH_2 + H = CH + H_2$	$1,00E + 18$	-1,56	0
70	$CH_2 + OH = CH + H_2O$	$1,13E + 07$	2	3000
71	$CH_2 + OH = CH_2O + H$	$2,50E + 13$	0	0
72	$CH_2 + CO_2 = CH_2O + CO$	$1,10E + 11$	0	1000
73	$CH_2 + O = CO + H + H$	$5,00E + 13$	0	0
74	$CH_2 + O = CO + H_2$	$3,00E + 13$	0	0
75	$CH_2 + O_2 = CH_2O + O$	$3,29E + 21$	-3,3	2868
76	$CH_2 + O_2 = CO_2 + H + H$	$3,29E + 21$	-3,3	2868
77	$CH_2 + O_2 = CO_2 + H_2$	$1,01E + 21$	-3,3	1508
78	$CH_2 + O_2 = CO + H_2O$	$7,28E + 19$	-2,54	1809
79	$CH_2 + O_2 = HCO + OH$	$1,29E + 20$	-3,3	284
80	$CH_2 + CH_3 = C_2H_4 + H$	$4,00E + 13$	0	0
81	$CH_2 + CH_2 = C_2H_2 + H + H$	$4,00E + 13$	0	0
82	$CH_2 + HCCO = C_2H_3 + CO$	$3,00E + 13$	0	0
83	$CH_2 + C_2H_2 = H_2CCCH + H$	$1,20E + 13$	0	6600
84	$CH_2(s) + M = CH_2 + M$	$1,00E + 13$	0	0
Eficiência do elemento M:				
$H = 12, C_2H_2 = 4, H_2O = 3$				
85	$CH_2(s) + CH_4 = CH_3 + CH_3$	$4,00E + 13$	0	0
86	$CH_2(s) + C_2H_6 = CH_3 + C_2H_5$	$1,20E + 14$	0	0
87	$CH_2(s) + O_2 = CO + OH + H$	$7,00E + 13$	0	0
88	$CH_2(s) + H_2 = CH_3 + H$	$7,00E + 13$	0	0
89	$CH_2(s) + C_2H_2 = H_2CCCH + H$	$1,50E + 14$	0	0
90	$CH_2(s) + C_2H_4 = AC_3H_5 + H$	$1,30E + 14$	0	0
91	$CH_2(s) + O = CO + H + H$	$3,00E + 13$	0	0
92	$CH_2(s) + OH = CH_2O + H$	$3,00E + 13$	0	0
93	$CH_2(s) + H = CH + H_2$	$3,00E + 13$	0	0
94	$CH_2(s) + CO_2 = CH_2O + CO$	$3,00E + 12$	0	0
95	$CH_2(s) + CH_3 = C_2H_4 + H$	$2,00E + 13$	0	0
96	$CH_2(s) + CH_2CO = C_2H_4 + CO$	$1,60E + 14$	0	0
97	$CH + O_2 = HCO + O$	$3,30E + 13$	0	0
98	$CH + O = CO + H$	$5,70E + 13$	0	0

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
99	$CH + OH = HCO + H$	$3,00E + 13$	0	0
100	$CH + CO_2 = HCO + CO$	$3,40E + 12$	0	690
101	$CH + H_2O = CH_2O + H$	$1,17E + 15$	-0,75	0
102	$CH + CH_2O = CH_2CO + H$	$9,46E + 13$	0	-515
104	$CH + CH_2 = C_2H_2 + H$	$4,00E + 13$	0	0
105	$CH + CH_3 = C_2H_3 + H$	$3,00E + 13$	0	0
106	$CH + CH_4 = C_2H_4 + H$	$6,00E + 13$	0	0
107	$CH_2O + OH = HCO + H_2O$	$3,43E + 09$	1,18	-447
108	$CH_2O + H = HCO + H_2$	$2,19E + 08$	1,77	3000
109	$CH_2O + M = HCO + H + M$	$3,31E + 16$	0	81000
110	$CH_2O + O = HCO + OH$	$1,80E + 13$	0	3080
111	$HCO + O_2 = HO_2 + CO$	$7,58E + 12$	0	410
112	$HCO + M = H + CO + M$	$1,86E + 17$	-1	17000
Eficiência do elemento M:				
$H_2O = 5, H_2 = 1,87, CO_2 = 3,$				
$CO = 1,87, CH_4 = 2,81$				
113	$HCO + OH = H_2O + CO$	$1,00E + 14$	0	0
114	$HCO + H = CO + H_2$	$1,19E + 13$	0,25	0
115	$HCO + O = CO + OH$	$3,00E + 13$	0	0
116	$HCO + O = CO_2 + H$	$3,00E + 13$	0	0
117	$HCOOH + M = CO + H_2O + M$	$2,09E + 14$	0	40400
118	$HCOOH + M = CO_2 + H_2 + M$	$1,35E + 15$	0	60600
119	$HCOOH + OH = CO_2 + H_2O + H$	$2,62E + 06$	2,056	916
120	$HCOOH + OH = CO + H_2O + OH$	$1,85E + 07$	1,5	-962
121	$HCOOH + H = CO_2 + H_2 + H$	$4,24E + 06$	2,1	4868
122	$HCOOH + H = CO + H_2 + OH$	$6,06E + 13$	-0,35	2988
123	$HCOOH + CH_3 = CH_4 + CO + OH$	$3,90E - 07$	5,8	2200
124	$HCOOH + HO_2 = CO + H_2O_2 + OH$	$2,40E + 19$	-2,2	14030
125	$HCOOH + O = CO + OH + OH$	$1,77E + 18$	-1,9	2975
126	$CO + OH = CO_2 + H$	$9,42E + 03$	2,25	-2351
127	$CO + O + M = CO_2 + M$	$6,17E + 14$	0	3000
128	$CO + O_2 = CO_2 + O$	$2,53E + 12$	0	47688
129	$CO + HO_2 = CO_2 + OH$	$5,80E + 13$	0	22934
Submecanismo do Hidrocarboneto $C_2$				
130	$C_2H_5OH(+M) = CH_2OH + CH_3(+M)$	$5,94E + 23$	-1,68	91163
Limite a baixa pressão		$2,88E + 85$	-18,9	109914

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
	Parâmetros da forma de $T_{roe}$ : $a = 0, 5$ , $T^* = 890, T^{**} = 4600, T^{***} = 200$			
	Eficiência do elemento $M$ : $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
131	$C_2H_5OH(+M) = C_2H_5 + OH(+M)$	$1,25E + 23$	$-1,54$	96005
	Limite a baixa pressão	$3,25E + 85$	$-18,81$	114930
	Parâmetros da forma de $T_{roe}$ : $a = 0, 5$ , $T^* = 900, T^{**} = 5000, T^{***} = 300$			
	Eficiência do elemento $M$ : $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
132	$C_2H_5OH(+M) = C_2H_4 + H_2O(+M)$	$2,79E + 13$	$0,09$	66136
	Limite a baixa pressão	$2,57E + 83$	$-18,85$	86452
	Parâmetros da forma de $T_{roe}$ : $a = 0, 7$ , $T^* = 800, T^{**} = 3800, T^{***} = 350$			
	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	$4,46E + 87$	$-19,42$	115586
	Parâmetros da forma de $T_{roe}$ : $a = 0, 9$ , $T^* = 1100, T^{**} = 3500, T^{***} = 900$			
	Eficiência do elemento $M$ : $H_2O = 5$			
134	$C_2H_5OH + OH = C_2H_4OH + H_2O$	$1,74E + 11$	$0,27$	600
135	$C_2H_5OH + OH = CH_3CHOH + H_2O$	$4,64E + 11$	$0,15$	0
136	$C_2H_5OH + OH = CH_3CH_2O + H_2O$	$7,46E + 11$	$0,3$	1634
137	$C_2H_5OH + H = C_2H_4OH + H_2$	$1,23E + 07$	$1,8$	5098
138	$C_2H_5OH + H = CH_3CHOH + H_2$	$2,58E + 07$	$1,65$	2827
139	$C_2H_5OH + H = CH_3CH_2O + H_2$	$1,50E + 07$	$1,6$	3038
140	$C_2H_5OH + O = C_2H_4OH + H_2O$	$9,41E + 07$	$1,7$	5459
141	$C_2H_5OH + O = CH_3CHOH + H_2O$	$1,88E + 07$	$1,85$	1824
142	$C_2H_5OH + O = CH_3CH_2O + H_2O$	$1,58E + 07$	$2$	4448
143	$C_2H_5OH + CH_3 = C_2H_4OH + CH_4$	$2,19E + 02$	$3,18$	9622
144	$C_2H_5OH + CH_3 = CH_3CHOH + CH_4$	$7,28E + 02$	$2,99$	7948
145	$C_2H_5OH + CH_3 = CH_3CH_2O + CH_4$	$1,45E + 02$	$2,99$	7649
146	$C_2H_5OH + HO_2 = C_2H_4OH + H_2O_2$	$1,23E + 04$	$2,55$	15750
147	$C_2H_5OH + HO_2 = CH_3CHOH + H_2O_2$	$8,20E + 03$	$2,55$	10750

Continua na próxima página



Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	$A$	$\beta$	$E_a$
148	$C_2H_5OH + HO_2 = CH_3CH_2O + H_2O_2$	$2,50E + 12$	0	24000
149	$CH_3CH_2O + M = CH_3HCO + H + M$	$1,16E + 35$	-5,89	25274
150	$CH_3CH_2O + M = CH_3 + CH_2O + M$	$1,35E + 38$	-6,96	23800
151	$CH_3CH_2O + CO = C_2H_5 + CO_2$	$4,68E + 02$	3,16	5380
152	$CH_3CH_2O + O_2 = CH_3HCO + HO_2$	$4,00E + 10$	0	1100
153	$CH_3CH_2O + H = CH_3 + CH_2OH$	$3,00E + 13$	0	0
154	$CH_3CH_2O + H = C_2H_4 + H_2O$	$3,00E + 13$	0	0
155	$CH_3CH_2O + OH = CH_3HCO + H_2O$	$1,00E + 13$	0	0
156	$CH_3CHOH + O_2 = CH_3HCO + HO_2$	$4,82E + 14$	0	5017
157	$CH_3CHOH + CH_3 = C_3H_6 + H_2O$	$2,00E + 13$	0	0
158	$CH_3CHOH + O = CH_3HCO + OH$	$1,00E + 14$	0	0
159	$CH_3CHOH + H = CH_3 + CH_2OH$	$3,00E + 13$	0	0
160	$CH_3CHOH + H = C_2H_4 + H_2O$	$3,00E + 13$	0	0
161	$CH_3CHOH + HO_2 = CH_3HCO + OH + OH$	$4,00E + 13$	0	0
162	$CH_3CHOH + OH = CH_3HCO + H_2O$	$5,00E + 12$	0	0
163	$CH_3CHOH + M = CH_3HCO + H + M$	$1,00E + 14$	0	25000
164	$CH_3HCO + OH = CH_3CO + H_2O$	$9,24E + 06$	1,5	-962
165	$CH_3HCO + OH = CH_2HCO + H_2O$	$1,72E + 05$	2,4	815
166	$CH_3HCO + OH = CH_3 + HCOOH$	$3,00E + 15$	-1,076	0
167	$CH_3HCO + O = CH_3CO + OH$	$1,77E + 18$	-1,9	2975
168	$CH_3HCO + O = CH_2HCO + OH$	$3,72E + 13$	-0,2	3556
169	$CH_3HCO + H = CH_3CO + H_2$	$4,66E + 13$	-0,35	2988
170	$CH_3HCO + H = CH_2HCO + H_2$	$1,85E + 12$	0,4	5359
171	$CH_3HCO + CH_3 = CH_3CO + CH_4$	$3,90E - 07$	5,8	2200
172	$CH_3HCO + CH_3 = CH_2HCO + CH_4$	$2,45E + 01$	3,15	5727
173	$CH_3HCO + HO_2 = CH_3CO + H_2O_2$	$2,40E + 19$	-2,2	14030
174	$CH_3HCO + HO_2 = CH_2HCO + H_2O_2$	$2,32E + 11$	0,4	14864
175	$CH_3HCO + O_2 = CH_3CO + HO_2$	$1,00E + 14$	0	42200
176	$CH_2HCO + H = CH_3 + HCO$	$5,00E + 13$	0	0
177	$CH_2HCO + H = CH_2CO + H_2$	$2,00E + 13$	0	0
178	$CH_2HCO + O = CH_2O + HCO$	$1,00E + 14$	0	0
179	$CH_2HCO + OH = CH_2CO + H_2O$	$3,00E + 13$	0	0
180	$CH_2HCO + O_2 = CH_2O + CO + OH$	$3,00E + 10$	0	0
181	$CH_2CHO + CH_3 = C_2H_5 + CO + H$	$4,90E + 14$	-0,5	0
182	$CH_2CHO + HO_2 = CH_2O + HCO + OH$	$7,00E + 12$	0	0
183	$CH_2CHO + HO_2 = CH_3HCO + O_2$	$3,00E + 12$	0	0

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
184	$CH_2HCO = CH_3 + CO$	$1,17E + 43$	-9,83	43756
185	$CH_2HCO = CH_2CO + H$	$1,81E + 43$	-9,61	45868
186	$C_2H_6 + CH_3 = C_2H_5 + CH_4$	$5,50E - 01$	4	8300
187	$C_2H_6 + H = C_2H_5 + H_2$	$5,40E + 02$	3,5	5210
188	$C_2H_6 + O = C_2H_5 + OH$	$3,00E + 07$	2	5115
189	$C_2H_6 + OH = C_2H_5 + H_2O$	$7,23E + 06$	2	864
190	$C_2H_5 + H = C_2H_4 + H_2$	$1,25E + 14$	0	8000
191	$C_2H_5 + H = CH_3 + CH_3$	$3,00E + 13$	0	0
192	$C_2H_5 + H = C_2H_6$	$3,00E + 13$	0	0
193	$C_2H_5 + OH = C_2H_4 + H_2O$	$4,00E + 13$	0	0
194	$C_2H_5 + O = CH_3 + CH_2O$	$1,00E + 14$	0	0
195	$C_2H_5 + HO_2 = C_2H_6 + O_2$	$3,00E + 12$	0	0
196	$C_2H_5 + HO_2 = CH_3 + CH_2O + OH$	$3,00E + 13$	0	0
197	$C_2H_5 + O_2 = C_2H_4 + HO_2$	$2,89E + 28$	-5,4	7585
198	$C_2H_5 + O_2 = CH_3HCO + OH$	$4,90E + 11$	-0,48	8357
199	$C_2H_4 + OH = C_2H_4OH$	$1,29E + 12$	0	-817
200	$C_2H_4OH + O_2 = HOC_2H_4O_2$	$1,00E + 12$	0	-1100
201	$HOC_2H_4O_2 = CH_2O + CH_2O + OH$	$6,00E + 10$	0	24500
202	$C_2H_4 + H = C_2H_3 + H_2$	$3,36E - 07$	6	1692
203	$C_2H_4 + OH = C_2H_3 + H_2O$	$2,02E + 13$	0	5936
204	$C_2H_4 + O = CH_3 + HCO$	$1,02E + 07$	1,88	179
205	$C_2H_4 + O = CH_2HCO + H$	$3,39E + 06$	1,88	179
206	$C_2H_4 + CH_3 = C_2H_3 + CH_4$	$6,62E + 00$	3,7	9500
207	$C_2H_4 + H(+M) = C_2H_5(+M)$	$1,08E + 12$	0,454	1822
	Limite a baixa pressão	$1,11E + 34$	-5	4448
	Parâmetros da forma de $T_{roe} : a = 1,$ $T^* = 95, T^{**} = 200, T^{***} = 1,00E - 15$			
	Eficiência do elemento $M:$ $H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
208	$C_2H_4(+M) = C_2H_2 + H_2(+M)$	$1,80E + 14$	0	87000
	Limite a baixa pressão	$1,50E + 15$	0	55443
209	$C_2H_3 + H(+M) = C_2H_4(+M)$	$6,10E + 12$	0,27	280
	Limite a baixa pressão	$9,80E + 29$	-3,86	3320
	Parâmetros da forma de $T_{roe} : a = 0,782,$ $T^* = 2663, T^{**} = 6095, T^{***} = 208$			
	Eficiência do elemento $M:$			

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
	$H_2O = 5$			
210	$C_2H_3 + H = C_2H_2 + H_2$	$9,00E + 13$	0	0
211	$C_2H_3 + O = CH_2CO + H$	$3,00E + 13$	0	0
212	$C_2H_3 + O_2 = CH_2O + HCO$	$1,70E + 29$	-5,312	6500
213	$C_2H_3 + O_2 = CH_2HCO + O$	$5,50E + 14$	-0,611	5260
214	$C_2H_3 + O_2 = C_2H_2 + HO_2$	$2,12E - 06$	6	9484
215	$C_2H_3 + OH = C_2H_2 + H_2O$	$2,00E + 13$	0	0
216	$C_2H_3 + C_2H = C_2H_2 + C_2H_2$	$3,00E + 13$	0	0
217	$C_2H_3 + CH = CH_2 + C_2H_2$	$5,00E + 13$	0	0
218	$C_2H_3 + CH_3 = CH_2CHCH_2 + H$	$4,73E + 02$	3,7	5677
219	$C_2H_3 + CH_3 = C_3H_6$	$4,46E + 56$	-13	13865
220	$C_2H_3 + CH_3 = C_2H_2 + CH_4$	$2,00E + 13$	0	0
221	$C_2H_2 + OH = C_2H + H_2O$	$3,37E + 07$	2	14000
222	$C_2H_2 + OH = HCCOH + H$	$5,04E + 05$	2,3	13500
223	$C_2H_2 + OH = CH_2CO + H$	$2,18E - 04$	4,5	-1000
224	$C_2H_2 + OH = CH_3 + CO$	$4,83E - 04$	4	-2000
225	$HCCOH + H = CH_2CO + H$	$1,00E + 13$	0	0
226	$C_2H_2 + O = CH_2 + CO$	$6,12E + 06$	2	1900
227	$C_2H_2 + O = HCCO + H$	$1,43E + 07$	2	1900
228	$C_2H_2 + O = C_2H + OH$	$3,16E + 15$	-0,6	15000
229	$C_2H_2 + CH_3 = C_2H + CH_4$	$1,81E + 11$	0	17289
230	$C_2H_2 + O_2 = HCCO + OH$	$4,00E + 07$	1,5	30100
231	$C_2H_2 + M = C_2H + H + M$	$4,20E + 16$	0	107000
232	$C_2H_2 + H(+M) = C_2H_3(+M)$	$3,11E + 11$	0,58	2589
	Limite a baixa pressão	$2,25E + 40$	-7,269	6577
	Parâmetros da forma de $T_{roe}$ : $a = 1$ , $T^* = 675$ , $T^{**} = 1,00E + 15$ , $T^{***} = 1,00E - 15$			
	Eficiência do elemento $M$ : $H_2O = 5$ , $H_2 = 2$ , $CO_2 = 3$ , $CO = 2$			
233	$CHOCHO(+M) = CH_2O + CO(+M)$	$4,27E + 12$	0	50600
	Limite a baixa pressão	$8,91E + 16$	0	49200
234	$CHOCHO = CO + CO + H_2$	$4,07E + 42$	-8,5	69278
235	$CHOCHO + OH = HCO + CO + H_2O$	$1,00E + 13$	0	0
236	$CHOCHO + O = HCO + CO + OH$	$7,24E + 12$	0	1970
237	$CHOCHO + H = CH_2O + HCO$	$1,00E + 12$	0	0
238	$CHOCHO + HO_2 = HCO + CO + H_2O_2$	$1,70E + 12$	0	107000

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
239	$CHOCHO + CH_3 = HCO + CO + CH_4$	$1,74E + 12$	0	8440
240	$CHOCHO + O_2 = HCO + CO + HO_2$	$1,00E + 14$	0	37000
241	$CH_3CO(+M) = CH_3 + CO(+M)$	$3,00E + 12$	0	16722
	Limite a baixa pressão	$1,20E + 15$	0	12518
242	$CH_2CO + O = CO_2 + CH_2$	$1,75E + 12$	0	1350
243	$CH_2CO + H = CH_3 + CO$	$2,71E + 04$	2,75	714
244	$CH_2CO + H = HCCO + H_2$	$2,00E + 14$	0	8000
245	$CH_2CO + O = HCCO + OH$	$1,00E + 13$	0	8000
246	$CH_2CO + OH = HCCO + H_2O$	$1,00E + 13$	0	2000
247	$CH_2CO + OH = CH_2OH + CO$	$3,73E + 12$	0	-1013
248	$CH_2CO(+M) = CH_2 + CO(+M)$	$3,00E + 14$	0	70980
	Limite a baixa pressão	$3,60E + 15$	0	59270
249	$C_2H + H_2 = C_2H_2 + H$	$4,09E + 05$	2,39	864,3
250	$C_2H + O = CH + CO$	$5,00E + 13$	0	0
251	$C_2H + OH = HCCO + H$	$2,00E + 13$	0	0
252	$C_2H + O_2 = CO + CO + H$	$9,04E + 12$	0	-457
253	$HCCO + C_2H_2 = H_2CCCH + CO$	$1,00E + 11$	0	3000
254	$HCCO + H = CH_2(S) + CO$	$1,00E + 14$	0	0
255	$HCCO + O = H + CO + CO$	$8,00E + 13$	0	0
256	$HCCO + O = CH + CO_2$	$2,95E + 13$	0	1113
257	$HCCO + O_2 = HCO + CO + H$	$2,50E + 08$	1	0
258	$HCCO + O_2 = CO_2 + HCO$	$2,40E + 11$	0	-854
259	$HCCO + CH = C_2H_2 + CO$	$5,00E + 13$	0	0
260	$HCCO + HCCO = C_2H_2 + CO + CO$	$1,00E + 13$	0	0
261	$HCCO + OH = C_2O + H_2O$	$3,00E + 13$	0	0
262	$C_2O + H = CH + CO$	$1,00E + 13$	0	0
263	$C_2O + O = CO + CO$	$5,00E + 13$	0	0
264	$C_2O + OH = CO + CO + H$	$2,00E + 13$	0	0
265	$C_2O + O_2 = CO + CO + O$	$2,00E + 13$	0	0
	Submecanismo do Hidrocarboneto $C_3$			
266	$C_3H_8(+M) = C_2H_5 + CH_3(+M)$	$7,90E + 22$	-1,8	88629
	Limite a baixa pressão	$7,24E + 27$	-2,88	67448
	Parâmetros da forma de Troe : $a = 1,$			
	$T^* = 1500, T^{**} = 1,00E + 15, T^{***} = 1,00E - 15$			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
267	$C_3H_8 + HO_2 = CH_2CH_2CH_3 + H_2O_2$	$4,76E + 04$	2,55	16492
268	$C_3H_8 + HO_2 = CH_3CHCH_3 + H_2O_2$	$9,64E + 03$	2,6	13909
269	$C_3H_8 + OH = CH_2CH_2CH_3 + H_2O$	$3,16E + 07$	1,8	934
270	$C_3H_8 + OH = CH_3CHCH_3 + H_2O$	$7,08E + 06$	1,9	-159
271	$C_3H_8 + O = CH_2CH_2CH_3 + OH$	$3,73E + 06$	2,4	5504
272	$C_3H_8 + O = CH_3CHCH_3 + OH$	$5,48E + 05$	2,5	3139
273	$C_3H_8 + H = CH_3CHCH_3 + H_2$	$1,30E + 06$	2,4	4471
274	$C_3H_8 + H = CH_2CH_2CH_3 + H_2$	$1,33E + 06$	2,54	6756
275	$C_3H_8 + CH_3 = CH_2CH_2CH_3 + CH_4$	$9,04E - 01$	3,65	7153
276	$C_3H_8 + CH_3 = CH_3CHCH_3 + CH_4$	$1,51E + 00$	3,46	5480
277	$C_3H_8 + C_2H_3 = CH_3CHCH_3 + C_2H_4$	$1,00E + 03$	3,1	8830
278	$C_3H_8 + C_2H_3 = CH_2CH_2CH_3 + C_2H_4$	$6,00E + 02$	3,3	10500
279	$C_3H_8 + C_2H_5 = CH_3CHCH_3 + C_2H_6$	$1,51E + 00$	3,46	7470
280	$C_3H_8 + C_2H_5 = CH_2CH_2CH_3 + C_2H_6$	$9,03E - 01$	3,65	9140
281	$C_3H_8 + CH_2CHCH_2 = C_3H_6 + CH_2CH_2CH_3$	$2,35E + 02$	3,3	19842
282	$C_3H_8 + CH_2CHCH_2 = C_3H_6 + CH_3CHCH_3$	$7,83E + 01$	3,3	18169
283	$CH_2CH_2CH_3(+M) = C_2H_4 + CH_3(+M)$	$1,23E + 13$	-0,1	30202
	Limite a baixa pressão	$5,49E + 49$	-10	35766
	Parâmetros da forma de Troe : $a = 2, 17,$			
	$T^* = 251, T^{**} = 1185, T^{***} = 1,00E - 15$			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
284	$C_3H_6 + H(+M) = CH_3CHCH_3(+M)$	$5,70E + 09$	1,16	874
	Limite a baixa pressão	$1,64E + 54$	-11,1	9364
	Parâmetros da forma de Troe : $a = 1,$			
	$T^* = 260, T^{**} = 3000, T^{***} = 1,00E - 15$			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
285	$CH_2CH_2CH_3 + O_2 = C_3H_6 + H_2O_2$	$1,88E + 20$	-2,69	7109
286	$CH_3CHCH_3 + O_2 = C_3H_6 + H_2O_2$	$3,83E + 26$	-4,44	7724
287	$CH_3CHCH_3 + H = C_2H_5 + CH_3$	$5,00E + 13$	0	0
288	$CH_2CH_2CH_3 + H = C_2H_5 + CH_3$	$1,00E + 14$	0	0
289	$CH_2CH_2CH_3 + HO_2 = C_3H_8 + O_2$	$3,00E + 12$	0	0
290	$CH_3CHCH_3 + HO_2 = C_3H_8 + O_2$	$3,00E + 12$	0	0
291	$HCCHCH_3 + H = C_3H_6$	$1,00E + 14$	0	0
292	$CH_2CCH_3 + H = C_3H_6$	$1,00E + 14$	0	0

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
293	$C_3H_6 = C_2H_2 + CH_4$	$2,50E + 12$	0	70000
294	$C_3H_6 = H_2CCCH_2 + H_2$	$3,00E + 13$	0	80000
295	$C_3H_6 + HO_2 = CH_2CHCH_2 + H_2O_2$	$9,64E + 03$	2,6	13910
296	$C_3H_6 + OH = CH_2CHCH_2 + H_2O$	$3,12E + 06$	2	-298
297	$C_3H_6 + OH = CH_2CCH_3 + H_2O$	$1,11E + 06$	2	1451
298	$C_3H_6 + OH = HCCHCH_3 + H_2O$	$2,11E + 06$	2	2778
299	$C_3H_6 + O = CH_3CHCO + H + H$	$5,01E + 07$	1,76	76
300	$C_3H_6 + O = C_2H_5 + HCO$	$1,58E + 07$	1,76	-1216
301	$C_3H_6 + O = CH_2CHCH_2 + OH$	$5,24E + 11$	0,7	5884
302	$C_3H_6 + O = HCCHCH_3 + OH$	$1,20E + 11$	0,7	8959
303	$C_3H_6 + O = CH_2CCH_3 + OH$	$6,03E + 10$	0,7	7632
304	$C_3H_6 + H = C_2H_4 + CH_3$	$7,23E + 12$	0	1302
305	$C_3H_6 + H = CH_2CHCH_2 + H_2$	$1,73E + 05$	2,5	2492
306	$C_3H_6 + H = CH_2CCH_3 + H_2$	$4,09E + 05$	2,5	9794
307	$C_3H_6 + H = HCCHCH_3 + H_2$	$8,04E + 05$	2,5	12284
308	$C_3H_6 + CH_3 = CH_2CHCH_2 + CH_4$	$2,22E + 00$	3,5	5675
309	$C_3H_6 + CH_3 = CH_2CCH_3 + CH_4$	$8,43E - 01$	3,5	11656
310	$C_3H_6 + CH_3 = HCCHCH_3 + CH_4$	$1,35E + 00$	3,5	12848
311	$C_3H_6 + HCO = CH_2CHCH_2 + CH_2O$	$1,08E + 07$	1,9	17010
312	$CH_3CHCO + OH = CH_2CHCO + H_2O$	$4,00E + 06$	2	0
313	$CH_3CHCO + O = CH_2CHCO + OH$	$7,60E + 08$	1,5	8500
314	$CH_3CHCO + H = CH_2CHCO + H_2$	$2,00E + 05$	2,5	2500
315	$CH_3CHCO + H = C_2H_5 + CO$	$2,00E + 13$	0	2000
316	$CH_3CHCO + O = CH_3 + HCO + CO$	$3,00E + 07$	2	0
317	$CH_2CHCHO + OH = CH_2CHCO + H_2O$	$1,00E + 13$	0	0
318	$CH_2CHCHO + O = CH_2CHCO + OH$	$7,24E + 12$	0	1970
319	$CH_2CHCHO + O = CH_2CO + HCO + H$	$5,01E + 07$	1,76	76
320	$CH_2CHCHO + H = CH_2CHCO + H_2$	$3,98E + 13$	0	4200
321	$CH_2CHCHO + H = C_2H_4 + HCO$	$2,00E + 13$	0	3500
322	$CH_2CHCHO + O_2 = CH_2CHCO + HO_2$	$3,00E + 13$	0	36000
323	$CH_2CHCO = C_2H_3 + CO$	$1,00E + 14$	0	34000
324	$CH_2CHCO + O = C_2H_3 + CO_2$	$1,00E + 14$	0	0
325	$CH_2CHCH_2 + O_2 = CH_2CHCHO + OH$	$1,82E + 13$	-0,41	22859
326	$CH_2CHCH_2 + O_2 = H_2CCCH_2 + HO_2$	$4,99E + 15$	-1,4	22428
327	$CH_2CHCH_2 + O_2 = CH_2HCO + CH_2O$	$1,06E + 10$	0,34	12838
328	$CH_2CHCH_2 + O_2 = C_2H_2 + CH_2O + OH$	$2,78E + 25$	-4,8	15468

Continua na próxima página

Tabela A.1 - Continuação da página anterior

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
329	$CH_2CHCH_2 + HO_2 = CH_2CHCH_2O + OH$	$1,00E + 13$	0	0
330	$CH_2CHCH_2 + HO_2 = C_3H_6 + O_2$	$3,00E + 12$	0	0
331	$CH_2CHCH_2 + OH = H_2CCCH_2 + H_2O$	$1,00E + 13$	0	0
332	$CH_2CHCH_2 + H = H_2CCCH_2 + H_2$	$5,00E + 13$	0	0
333	$CH_2CHCH_2 + H = C_3H_6$	$1,88E + 26$	-3,6	5468
334	$CH_2CHCH_2 + O = CH_2CHCHO + H$	$1,81E + 14$	0	0
335	$CH_2CHCH_2 + CH_3 = H_2CCCH_2 + CH_4$	$3,02E + 12$	-0,32	-131
336	$HCCHCH_3 + O_2 = CH_3HCO + HCO$	$1,09E + 23$	-3,29	3892
337	$HCCHCH_3 + O_2 = CH_3CHCO + H + O$	$1,60E + 15$	-0,78	3135
338	$HCCHCH_3 + O = CH_3CHCO + H$	$1,00E + 14$	0	0
339	$HCCHCH_3 + H = H_3CCCH + H_2$	$2,00E + 13$	0	0
340	$HCCHCH_3 + OH = H_3CCCH + H_2O$	$1,00E + 13$	0	0
341	$HCCHCH_3 + H = CH_2CHCH_2 + H$	$1,00E + 14$	0	0
342	$CH_2CCH_3 + H = CH_2CHCH_2 + H$	$1,00E + 14$	0	0
343	$CH_2CCH_3 + O_2 = CH_3CO + CH_2O$	$1,09E + 22$	-3,29	3892
344	$CH_2CCH_3 + O = CH_2CO + CH_3$	$1,00E + 14$	0	0
345	$CH_2CCH_3 + H = H_3CCCH + H_2$	$4,00E + 13$	0	0
346	$CH_2CCH_3 + OH = H_3CCCH + H_2O$	$2,00E + 13$	0	0
347	$CH_2CHCH_2O + O_2 = CH_2CHCHO + HO_2$	$4,00E + 10$	0	1100
348	$CH_2CHCH_2O + CO = CH_2CHCH_2 + CO_2$	$4,68E + 02$	3,16	5380
349	$CH_2CHCH_2O + H = H_2CCCH_2 + H_2O$	$3,00E + 13$	0	0
350	$CH_2CHCHO + H(+M) = CH_2CHCH_2O(+M)$	$5,40E + 11$	0,454	2600
	Limite a baixa pressão	$1,50E + 30$	-4,8	5560
	Parâmetros da forma de Troe : $a = 0,78$ ,			
	$T^* = 1555, T^{**} = 4200, T^{***} = 94$			
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5$			
351	$H_2CCCH_2 + H = H_2CCCH + H_2$	$2,00E + 07$	2	5000
352	$H_2CCCH_2 + O = C_2H_4 + CO$	$1,34E + 07$	1,88	179
353	$H_2CCCH_2 + OH = H_2CCCH + H_2O$	$1,00E + 07$	2	1000
354	$H_2CCCH_2 + CH_3 = H_2CCCH + CH_4$	$1,50E + 00$	3,5	5600
355	$H_2CCCH_2 = H_3CCCH$	$1,48E + 13$	0	60401
356	$H_3CCCH + H = H_2CCCH + H_2$	$2,00E + 07$	2	5000
357	$H_3CCCH + O = C_2H_4 + CO$	$1,50E + 13$	0	2102
358	$H_3CCCH + OH = H_2CCCH + H_2O$	$1,00E + 07$	2	1000
359	$H_3CCCH + CH_3 = H_2CCCH + CH_4$	$1,50E + 00$	3,5	5600

Continua na próxima página

**Tabela A.1 - Continuação da página anterior**

Nº	Reação	A	$\beta$	$E_a$
360	$H_3CCCH + H = CH_3 + C_2H_2$	$5,12E + 10$	1	2060
361	$H_3CCCH + H(+M) = CH_2CCH_3(+M)$	$6,50E + 12$	0	2000
	Limite a baixa pressão	$8,45E + 39$	-7,27	6577
362	$H_2CCCH_2 + H(+M) = CH_2CHCH_2(+M)$	$1,20E + 11$	0,69	3007
	Limite a baixa pressão	$5,56E + 33$	-5	4448
363	$H_2CCCH_2 + H(+M) = CH_2CCH_3(+M)$	$8,49E + 12$	0	2000
	Limite a baixa pressão	$1,11E + 34$	-5	4448
364	$H_2CCCH + O_2 = CH_2CO + HCO$	$3,00E + 10$	0	2868
365	$H_2CCCH + O = CH_2O + C_2H$	$1,40E + 14$	0	0
366	$H_2CCCH + H = C_3H_2 + H_2$	$5,00E + 13$	0	1000
367	$H_2CCCH + OH = C_3H_2 + H_2O$	$2,00E + 13$	0	0
368	$H_2CCCH + H(+M) = H_2CCCH_2(+M)$	$1,66E + 15$	-0,370	0
	Limite a baixa pressão	$3,36E + 45$	-8,52	6293
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
	$O_2 = 2, C_2H_2 = 2$			
369	$H_2CCCH + H(+M) = H_3CCCH(+M)$	$1,66E + 15$	-0,37	0
	Limite a baixa pressão	$8,78E + 45$	-8,9	7974
	Eficiência do elemento M:			
	$H_2O = 5, H_2 = 2, CO_2 = 3, CO = 2$			
	$O_2 = 2, C_2H_2 = 2$			
370	$C_3H_2 + O_2 = HCCO + CO + H$	$2,00E + 12$	0	1000
371	$C_3H_2 + O = C_2H_2 + CO$	$1,00E + 14$	0	0
372	$C_3H_2 + OH = C_2H_2 + HCO$	$5,00E + 13$	0	0

$\alpha$  Reação fall-off na forma de Lindemann-Hinshelwood:

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

$\gamma$  Reação fall-off na forma de Troe:

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

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

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

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

onde  $k_{inf}$  é obtido da Equação (57) e  $k_0$  é obtido no limite a baixa pressão.



**Desenvolvimento de um mecanismo reduzido para a modelagem numérica de espécies químicas na combustão do etanol – Danieli Morales de Lima Martins**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS**

Instituto de Física e Matemática

Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática



Dissertação

**Desenvolvimento de um mecanismo reduzido para a modelagem numérica de espécies químicas na combustão do etanol**

**DANIELI MORALES DE LIMA MARTINS**

Pelotas, 2020