

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA**

**DANIELI MORALES DE LIMA MARTINS**

**COMPARAÇÃO DE MECANISMOS  
CINÉTICOS REDUZIDOS DO METANO  
PARA OBTENÇÃO DAS  
CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES**

**Bagé  
2017**

**DANIELI MORALES DE LIMA MARTINS**

**COMPARAÇÃO DE MECANISMOS  
CINÉTICOS REDUZIDOS DO METANO  
PARA OBTENÇÃO DAS  
CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Licenciatura em Matemática como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Matemática.

Orientadora: Francieli Aparecida Vaz

**Bagé  
2017**

M386c Martins, Danieli Morales de Lima

Comparação de Mecanismos Cinéticos Reduzidos do Metano para Obtenção das Concentrações das Espécies / Danieli Morales de Lima Martins. – dezembro, 2017.

47 f.: il.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, Matemática, 2017.

“Orientação: Francieli Aparecida Vaz”.

1. Metano. 2. Mecanismo Cinético. 3. Concentrações. 4. Simulação Numérica. I. Título.

**DANIELI MORALES DE LIMA MARTINS**

**COMPARAÇÃO DE MECANISMOS  
CINÉTICOS REDUZIDOS DO METANO  
PARA OBTENÇÃO DAS  
CONCENTRAÇÕES DAS ESPÉCIES**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Licenciatura em Matemática como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Matemática.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 11 de dezembro de 2017.

Banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Francieli Aparecida Vaz  
Orientadora

---

Prof. Me. Cristiano Peres Oliveira  
Universidade Federal do Pampa

---

Prof<sup>a</sup>. Ma. Elizangela Dias Pereira  
Universidade Federal do Pampa

## **AGRADECIMENTO**

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

Aos meus pais, Angelino e Isabel, que estiveram sempre presentes na minha vida, proporcionando uma boa infância e vida acadêmica. Obrigada por terem dedicado suas vidas a mim, pelo apoio, confiança, amor e estímulo que me ofereceram, dedico-lhes essa conquista como gratidão.

Ao William, pelo carinho.

Aos meus avós, Darci e Odeli, pelo apoio.

Ao meu esposo, Josué Martins, por estar sempre ao meu lado me incentivando a seguir em frente. Obrigada por todo amor e carinho.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Francieli Aparecida Vaz, pela oportunidade, orientação, paciência e incentivo, mas, principalmente, pelo carinho, palavras amigas e conselhos.

Agrada-te do Senhor, e Ele satisfará os desejos do teu coração.

Salmos 34:7

## RESUMO

Este trabalho busca comparar mecanismos cinéticos reduzidos do metano, simulando numericamente as equações que representam as concentrações das espécies químicas envolvidas no mecanismo cinético. O metano é o mais simples dos hidrocarbonetos, possuindo mais de 300 reações elementares entre mais de 30 espécies. Por essa razão, mecanismos cinéticos reduzidos são preferidos, pois os mesmos reduzem a rigidez do sistema, a dimensão e, em consequência o tempo computacional de processamento e armazenamento dos dados necessários para uma simulação numérica. As concentrações das espécies foram simuladas utilizando mecanismos reduzidos de um, dois, três e quatro passos. Essa simulação se deu através de um algoritmo escrito em linguagem C++. Para tal fim fez-se uma revisão dos conceitos fundamentais da cinética química e de equações básicas utilizadas na modelagem de chamas. As equações diferenciais ordinárias, deste trabalho, foram resolvidas através do método numérico de Euler e os resultados numéricos obtidos estão em concordância com os resultados de referência. Compreender como se comporta o mecanismo do metano facilitará a realização de trabalhos futuros que possuem mecanismos de combustíveis de cadeia mais elevada.

**Palavras-chave:** Metano. Mecanismo Cinético. Concentrações. Simulação Numérica.

## ABSTRACT

This work presents the comparison of methane reduced kinetic mechanisms through the numerical simulation the concentration equations involved in the kinetic mechanism. Methane is the simplest of hydrocarbons, the methane mechanism consists of 300 elementary reactions and 30 species. For this, reduced kinetic mechanisms are preferred, because they reduce the rigidity of the system, the dimension, as a result, the computational time of processing and storage of the data needed for a numerical simulation. The species concentration were simulated using reduced mechanisms of one, two, three and four steps. This simulation was done through an algorithm written in C++ language. For this purpose, a review was realized of the fundamental concepts of chemical kinetics and basic equations used in the flame modeling. The ordinary differential equations were solved through the Euler's method and the numerical results obtained are in agreement with the results of the reference. Understanding how the methane mechanism behaves may facilitate the performance of future works that have higher chain mechanisms.

**Keywords:** Methane. Kinetic Mechanism. Concentration. Numerical Simulation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Perfil de $Y_F$ e $Y_{O_2}$ antes da queima (esquerda). Perfil de $Y_F$ , $Y_{O_2}$ , $Y_{CO_2}$ e $Y_{H_2O}$ depois da queima (direita).....	28
Figura 4.1 Mecanismo de 1 Passo.....	42
Figura 4.2 Mecanismo de 2 Passos.....	42
Figura 4.3 Mecanismo de 3 Passos.....	43
Figura 4.4 Mecanismo de 4 Passos.....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Dados das taxas de reações.....	38
------------	---------------------------------	----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFC	Dinâmica de Fluidos Computacionais
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EDP	Equação Diferencial Parcial
ILDm	<i>Intrinsic Low-Dimensional Manifold</i>
MRS	Método de Redução Sistemático
REDIM	<i>Reaction Diffusion Manifolds</i>

### Espécies Químicas

$C$	Carbono
$CH_4$	Metano
$C_mH_n$	Hidrocarbonetos
$CO$	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
$O_2$	Dioxigênio

### Setas

$\Rightarrow$	Reação direta
$\Leftrightarrow$	Reações direta e inversa

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\dot{A}$	Termo de frequência ou fator de frequência
$c_p$	Calor específico [J/(kg·K)]
$D_k$	Coefficiente de difusão da espécie k [m <sup>2</sup> /s]
$h_k$	Entalpia específica da espécie k [J/kg]
$E$	Energia de ativação [J/mol]
$k$	Espécie
$\dot{k}$	Coefficiente da taxa de reação
$\dot{k}_b$	Coefficiente da taxa de reação inversa
$\dot{k}_f$	Coefficiente da taxa de reação direta
$Le$	Número de Lewis
$m$	Ordem da reação química
$m_k$	Massa de todas as moléculas da espécie k [kg]
$m_{ts}$	Massa total de todas as moléculas do sistema [kg]
$\dot{m}_1$	Massa do combustível [kg]
$\dot{m}_2$	Massa do oxidante [kg]
$M_k$	Símbolo químico da espécie k
$n$	Ordem da reação química
$n_k$	Número de moles da espécie k
$n_{sp}$	Número total do sistema
$n_{ts}$	Número de moles total do sistema
$p_h$	Pressão hidrodinâmica [Pa]
$R$	Constante universal dos gases ideais [J/(K·mol)]
$t$	Tempo [s]
$T$	Temperatura [K]

$v$	Velocidade [m/s]
$V$	Volume [m <sup>3</sup> ]
$w$	Taxa de reação [mol/(m <sup>3</sup> ·s)]
$w_k$	Taxa de reação da k-ésima espécie [mol/(m <sup>3</sup> ·s)]
$w_T'$	Taxa de reação em relação a temperatura [mol/(m <sup>3</sup> ·s)]
$W$	Massa molar média [kg/mol]
$W_k$	Massa molar da espécie k [kg/mol]
$X_k$	Fração molar da espécie k
$[X_k]$	Concentração molar da espécie k [mol/L]
$Y_k$	Fração mássica da espécie k
$Z$	Fração da mistura
$Z_{st}$	Fração da mistura estequiométrica

### Símbolos Gregos

$\beta$	Expoente da temperatura
$\delta_{ij}$	Delta de Kronecker
$\lambda$	Condutividade térmica [J/(m·s)]
$\mu$	Viscosidade [kg/(m·s·K)]
$\nu$	Razão de massa estequiométrica
$\nu_k$	Coefficiente estequiométrica
$\nu_k'$ e $\nu_k''$	Coefficientes estequiométricos da espécie k
$\rho$	Massa específica [kg/(m <sup>3</sup> )]
$\sigma_{ij}$	Tensor viscoso [kg/(m <sup>2</sup> ·s <sup>2</sup> )]

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>1.1 Metano</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2 Mecanismos Reduzidos</b> .....	<b>15</b>
<b>1.3 Objetivos</b> .....	<b>16</b>
<b>1.4 Justificativa</b> .....	<b>17</b>
<b>1.5 Organização do Trabalho</b> .....	<b>17</b>
<b>2 FORMULAÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1 Variáveis de Interesse</b> .....	<b>18</b>
2.1.1 Fração molar .....	18
2.1.2 Fração mássica .....	19
2.1.3 Concentração molar .....	19
<b>2.2 Cinética Química</b> .....	<b>20</b>
2.2.1 Estequiometria .....	20
2.2.2 Reações elementar e global.....	21
2.2.3 Taxa de reação.....	22
2.2.4 Ordens de reação.....	23
2.2.5 Coeficiente da taxa de reação.....	23
2.2.6 Fração de mistura .....	24
<b>2.3 Equações Governantes</b> .....	<b>29</b>
2.3.1 Conservação de massa .....	29
2.3.2 Quantidade de movimento .....	29
2.3.3 Balanço das espécies químicas .....	30
2.3.4 Balanço de energia na formulação da temperatura .....	30
<b>3 MECANISMOS CINÉTICOS REDUZIDOS DO METANO</b> .....	<b>32</b>
<b>3.1 Mecanismo global de um passo</b> .....	<b>32</b>
<b>3.2 Mecanismo global de dois passos</b> .....	<b>33</b>
<b>3.3 Mecanismo global de três passos</b> .....	<b>34</b>
<b>3.4 Mecanismo global de quatro passos</b> .....	<b>35</b>
<b>4 RESULTADOS NUMÉRICOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>39</b>
<b>4.1 Métodos Numéricos</b> .....	<b>39</b>
<b>4.2 Resultados Numéricos</b> .....	<b>41</b>
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>46</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nosso complexo estilo moderno tornou-se possível pela descoberta e refinamento de combustível fósseis, que são o resultado da decomposição da matéria orgânica enterrada há milhões de anos. O gás natural que aquece nossas casas, a gasolina que abastece nossos automóveis e o carvão que fornece grande parte da energia elétrica são combustíveis fósseis. Entretanto, embora imensas, essas reservas são limitadas e nós as estamos usando muito mais rapidamente do que novas reservas são descobertas ou cultivadas (ATKINS; JONES, 2006).

Métodos alternativos e auto-sustentáveis de geração de energia, como os biocombustíveis, estão sendo estudados para reduzir a demanda sobre os combustíveis fósseis. Um dos mais promissores combustíveis alternativos é o metano (ATKINS; JONES, 2006), pois é o principal constituinte do biogás, que pode ser produzido pela digestão anaeróbica de matéria orgânica, como lixo e esgotos.

### 1.1 Metano

O metano ( $CH_4$ ) é o mais simples dos hidrocarbonetos, que são compostos de hidrogênio ( $H$ ) e carbono ( $C$ ) (SPIRO; STIGLIANI, 2009). Como primeiro membro da série dos alcanos, o metano é uma substância apolar e apresenta-se como um gás incolor e inodoro com uma densidade em torno de  $0,7 \text{ kg/m}^3$ , que se liquefaz a  $-164,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . Quando liquefeito apresenta densidade  $464,5 \text{ kg/m}^3$ , e, por sua vez, solidifica-se a  $-183 \text{ }^\circ\text{C}$ . Seu ponto triplo é na temperatura de  $-182,5 \text{ }^\circ\text{C}$ . O gás metano sofre auto-ignição a uma temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  (VIEIRA et al., 2008).

As principais fontes do gás metano são: gás natural, minas de carvão, emanção através de vulcões de lama e falhas geológicas, decomposição anaeróbica de resíduos orgânicos, fontes naturais como pântanos, extração de combustível mineral, processo de digestão de animais herbívoros, carnívoros e onívoros, bactérias, aquecimento ou combustão de biomassa anaeróbica.

Como visto, o metano pode ser obtido a partir de materiais biológicos, mas a digestão dos biomateriais é anaeróbica, o que significa que ela ocorre na ausência de oxigênio. Atualmente, muitas plantas de tratamentos de esgotos têm digestores anaeróbicos que produzem o metano. As barragens hidrelétricas também são uma fonte significativa de emissão do gás metano. Reservatórios em áreas tropicais como a Amazônia frequen-

temente têm grandes áreas de deplecionamento, onde uma vegetação herbácea, de fácil decomposição, cresce rapidamente. Essa vegetação se decompõe a cada ano no fundo do reservatório quando o nível de água sobe, produzindo metano. O metano oriundo da vegetação da zona de deplecionamento representa uma fonte permanente desse gás (FEARNSIDE, 2008).

Entretanto, o metano produz dióxido de carbono ( $CO_2$ ) quando queimado e ambos contribuem para o efeito estufa e o aquecimento global. O metano gera menos dióxido de carbono por grama do que a gasolina e pode ser renovado a cada ano (ATKINS; JONES, 2006). O papel do metano vem sendo reavaliado, e prevê-se que ele aumente muito sua contribuição para o efeito estufa à medida que derrete o solo *permafrost* das regiões frias, que armazenam um vasto estoque potencial desse gás na matéria orgânica congelada. E em condições normais essa matéria orgânica permanece em estado inerte, mas quando o solo derrete, os materiais se decompõem e o gás é liberado.

Por isso, existem tantas literaturas voltadas a estudar os gases de efeito estufa e suas fontes, pois é importante para o processo de tomada de decisão em investimentos públicos nas várias opções para geração e conservação de energia.

## 1.2 Mecanismos Reduzidos

Com o crescente uso de combustíveis, a emissão de poluentes torna-se cada vez mais um dos requisitos importantes ao se projetar câmaras de combustão. Esses projetos têm como objetivo minimizar tais emissões, diminuindo o impacto ambiental. Para isso, é importante quantificar as emissões decorrentes da combustão das espécies consideradas, fazendo-se necessário o conhecimento da cinética das reações envolvidas, a qual geralmente é complexa (MARTINS, 2011).

A minimização dos processos de emissão leva a necessidade de simulações em dinâmica de fluidos computacional (DFC), utilizando modelos que incluam a cinética química de oxidação de combustíveis através de um equacionamento cinético adequado. Assim, a representação dos mecanismos de reação envolvidos e da cinética de processos de combustão assumem um papel fundamental na modelagem desse tipo de processo. Esses mecanismos ajudam a aprofundar a compreensão da parte química do processo de combustão e fornecem informações sobre formas de melhorar a qualidade do combustível e ferramentas de modelagem (MARTINS, 2011).

Do ponto de vista teórico, é importante conhecer os mecanismos completos, tam-

bém referidos na literatura como mecanismos detalhados, das reações químicas envolvidas (MARTINS, 2011). No entanto, as simulações computacionais com mecanismos cinéticos detalhados são complicadas pela existência de radicais altamente reativos que induzem a uma rigidez significativa para o sistema de equações governantes, devido às diferenças nas escalas de tempo das conversões entre espécies. Consequentemente, existe a necessidade de desenvolver, a partir desses mecanismos detalhados, os correspondentes mecanismos reduzidos com menos variáveis e rigidez moderada, mantendo a precisão e a abrangência dos mecanismos cinéticos detalhados (LU; LAW, 2006) (ANDREIS, 2011).

Mecanismos completos constituem um ponto de partida importante para o uso de métodos matemáticos na obtenção de mecanismos reduzidos. Eles também podem ser usados como base de comparação na análise do desempenho de mecanismos reduzidos (MARTINS, 2011).

Os primeiros mecanismos reduzidos foram desenvolvidos para chamas difusivas e chamas pré-misturadas de metano, em meados da década de 80. O mecanismo de combustão do metano, o mais simples dos hidrocarbonetos, foi identificado com mais de 300 reações elementares entre mais de 30 espécies (LIU et al., 2003). 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 dessa que se desenvolveram estratégias úteis na redução de mecanismos cinéticos (VAZ, 2013).

Vários métodos de redução dos mecanismos cinéticos têm sido estudados para descrever o processo de combustão. Assim, pode-se reduzir a rigidez do sistema, a dimensão e, conseqüentemente, o tempo computacional de processamento e armazenamento dos dados necessários para uma simulação numérica (APTE; YANG, 2002), (PIERCE; MOIN, 2004). Entre os procedimentos mais utilizados estão a técnica *flamelet* (MULLER; SESHADRI; CHEN, 1993), (PITSCH; PETERS, 1998), (WILLIAMS, 1985), o Método de Redução Sistemático (MRS) (PETERS; ROGG, 1993), e as técnicas *Intrinsic Low-Dimensional Manifold* (ILDIM) (BAUER; BYKOV; MAAS, 2006), (KONIG; MAAS, 2009) e *Reaction Diffusion Manifolds* (REDIM) (KONZEN, 2011).

Na literatura existem vários mecanismos cinéticos reduzidos para o metano, entre os mais conhecidos estão os de Jones and Lindstedt (1988), Westbrook and Dryer (1981), Andersen et al. (2009), Peters and Rogg (1993) entre outros.

### 1.3 Objetivos

**Objetivo geral:** Simular numericamente as equações diferenciais ordinárias que representam as concentrações das espécies químicas envolvidas em mecanismos cinéticos reduzidos de metano.

**Objetivos específicos:**

- Revisar conceitos fundamentais da cinética química;
- Revisar as equações governantes utilizadas na modelagem de chamas;
- Simular numericamente as concentrações das espécies utilizando mecanismos globais de um, dois, três e quatro passos;
- Comparar os resultados numéricos com resultados existentes na literatura.

### 1.4 Justificativa

A preocupação com a crescente emissão de poluentes através da queima de combustíveis e a curiosidade por entender como se comportam mecanismos cinéticos reduzidos motivaram a escolha dessa área de pesquisa e o desenvolvimento deste trabalho. A escolha do metano deu-se por ele ser o mais simples dos hidrocarbonetos e já possuir vários mecanismos reduzidos consolidados na literatura.

### 1.5 Organização do Trabalho

Este trabalho divide-se em quatro capítulos. Neste capítulo justifica-se o estudo do metano e os objetivos deste trabalho. No capítulo 2 realiza-se uma revisão de conceitos fundamentais da cinética química e das equações governantes básicas utilizadas nessa área. No capítulo 3 apresenta-se os mecanismos cinéticos reduzidos do metano que foram utilizados. No capítulo 4 apresenta-se os resultados numéricos e discussões. Conclui-se este trabalho com o capítulo 5, com as considerações finais.

## 2 FORMULAÇÃO

Neste capítulo realiza-se uma revisão de conceitos fundamentais da cinética química e das equações governantes básicas utilizadas nessa área. Suas definições foram retiradas do livro Bortoli and Lorenzetti (2010), e os trabalhos de Vaz (2010) e Vaz (2013).

### 2.1 Variáveis de Interesse

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

A combustão é o processo de conversão da energia química, presente em combustíveis, em energia térmica através de reações químicas. Combustível e oxigênio reagem para formar produtos tais como dióxido de carbono e vapor de água. A base para qualquer modelo de combustão é a formulação das equações do balanço para a energia e para as espécies químicas.

A seguir, apresenta-se conceitos e definições fundamentais utilizadas em sistemas de combustão.

#### 2.1.1 Fração molar

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

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

sendo o número de moles do sistema dado por

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

onde  $n_{sp}$  é o número total do sistema.

### 2.1.2 Fração mássica

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

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

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

A massa total para todas as espécies na mistura é

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

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

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

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

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

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

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

### 2.1.3 Concentração molar

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

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

onde  $V$  é o volume do sistema.

A relação entre concentração e fração mássica e molar é

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

onde  $\rho$  é a massa específica.

## 2.2 Cinética Química

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

### 2.2.1 Estequiometria

Equações que descrevem reações químicas como  $CO + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow CO_2$  são baseadas no princípio de conservação dos elementos durante a reação. Formalmente uma equação pode ser escrita da forma

$$\sum_{k=1}^{n_{sp}} v'_k M_k \Rightarrow \sum_{k=1}^{n_{sp}} v''_k M_k, \quad (2.10)$$

onde  $M_k$  representa o símbolo químico para a espécie  $k$ ,  $v'_k$  é o número de moles da espécie  $k$  que aparece como reagente e  $v''_k$  é o número de moles da espécie  $k$  que aparece como produto. Espécies que não são reagentes tem  $v'_k = 0$ , e aquelas que não aparecem como produto tem  $v''_k = 0$ .

A equação (2.10) implica que se  $v''_k > v'_k$ , então são formados  $v''_k - v'_k$  moles de  $M_k$ , caso contrário, desaparecem  $(v'_k - v''_k)$  moles de  $M_k$ .

*Exemplo:* Considere a reação  $CO + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow CO_2$ , onde  $M_1 = CO$ ,  $M_2 = O_2$ ,  $M_3 = CO_2$  então,

$$v'_1 = 1 \quad v''_1 = 0$$

$$v'_2 = \frac{1}{2} \quad v''_2 = 0$$

$$v'_3 = 0 \quad v''_3 = 1$$

Assim,

$$v''_3 - v'_3 = 1 \text{ mol de } CO_2 \text{ é formado, } \Delta n_3 = 1$$

$v_1' - v_1'' = 1$  mol de  $CO$  desaparece,  $\Delta n_1 = -1$

$v_2' - v_2'' = \frac{1}{2}$  moles de  $CO_2$  desaparece,  $\Delta n_2 = -\frac{1}{2}$

Tem-se a seguinte relação:

$$\frac{\Delta n_1}{v_1'' - v_1'} = \frac{\Delta n_2}{v_2'' - v_2'} = \frac{\Delta n_3}{v_3'' - v_3'}$$

onde denominamos um novo coeficiente estequiométrico  $v_k = v_k'' - v_k'$ .

A estequiometria descreve a produção molar e o consumo de cada espécie. A variação do número de moles da espécie  $k$  para a espécie 1 é

$$\frac{dn_k}{dn_1} = \frac{v_k}{v_1}, \quad (2.11)$$

com a equação (2.3) a relação entre as massas parciais torna-se

$$\frac{dm_k}{dm_1} = \frac{v_k W_k}{v_1 W_1}. \quad (2.12)$$

Visto que a massa total do sistema é independente da reação química (embora o número de moles dependa da reação), a relação entre as frações de massa é

$$\frac{dY_k}{dY_1} = \frac{v_k W_k}{v_1 W_1}. \quad (2.13)$$

A mistura de ar-combustível é chamada estequiométrica se a relação combustível-oxigênio é tal que ambos são completamente consumidos formando  $CO_2$  e  $H_2O$ .

## 2.2.2 Reações elementar e global

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

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

### 2.2.3 Taxa de reação

A taxa de reação pode ser expressa como a rapidez com que os reagentes são consumidos ou a rapidez com que os produtos são formados. Para uma reação química irreversível,



a taxa de reação é dada por

$$w = -\frac{1}{v'_A} \frac{d[X_A]}{dt} = -\frac{1}{v'_B} \frac{d[X_B]}{dt} = \frac{1}{v''_C} \frac{d[X_C]}{dt} = \frac{1}{v''_D} \frac{d[X_D]}{dt}, \quad (2.15)$$

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

$$w = \dot{k}[X_A]^m[X_B]^n = \dot{k} \left( \frac{\rho}{W} X_A \right)^m \left( \frac{\rho}{W} X_B \right)^n. \quad (2.16)$$

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

De maneira geral, para a equação química,



a taxa molar de cada espécie pode ser escrita da forma

$$\frac{d[X_k]}{dt} = (v''_k - v'_k)w, \quad (2.18)$$

sendo a taxa total dada por

$$w = \dot{k}_f \prod_{k=1}^{n_{sp}} [X_k]^{v'_k} - \dot{k}_b \prod_{k=1}^{n_{sp}} [X_k]^{v''_k}, \quad (2.19)$$

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

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

$$\dot{w}_k = W_k \sum_{r=1}^{n_r} (v''_{kr} - v'_{kr}) \left[ \dot{k}_{fr} \prod_{i=1}^{n_{sp}} [X_i]^{v'_{ir}} - \dot{k}_{br} \prod_{i=1}^{n_{sp}} [X_i]^{v''_{ir}} \right], \quad (2.20)$$

onde  $v''_{kr}$  e  $v'_{kr}$  são os coeficientes estequiométricos da  $k$ -ésima espécie na reação  $r$ .

#### 2.2.4 Ordens de reação

Em cinética química, a ordem de reação com respeito a certo reagente é definida como a potência a qual seu termo de concentração na equação da taxa é elevado. Assim, a reação é de ordem  $m$  com relação ao reagente A, de ordem  $n$  com relação ao reagente B e de ordem  $(m + n)$  para a reação total. As ordens de reação são determinadas experimentalmente. Um ponto importante é a relação entre a ordem da reação, com relação a uma espécie, e seu coeficiente estequiométrico. Eles só serão iguais se o processo químico for elementar, ou seja, se ele ocorrer em apenas uma etapa, sem a geração de intermediários. Nota-se que as fórmulas (2.19) e (2.20) somente são válidas para mecanismos químicos baseados em relações elementares. Reações globais podem ter ou não ordens de reação iguais a seus coeficientes estequiométricos.

#### 2.2.5 Coeficiente da taxa de reação

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

$$\dot{k} = \dot{A} T^\beta \exp(-E/RT), \quad (2.21)$$

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

A velocidade das reações químicas depende de uma série de fatores: concentração de reagentes, superfície de contato, pressão, temperatura e a presença de catalisadores.

Esses fatores nos permitem alterar a velocidade natural de uma reação química, resultando para cada efeito:

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

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

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

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

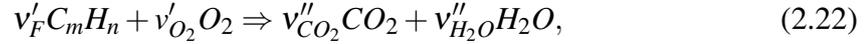
**Catalisadores:** os catalisadores são substâncias que aceleram o mecanismo de reação sem sofrer alteração permanente, isto é, durante a reação eles não são consumidos. Os catalisadores permitem que a reação tome um caminho alternativo, que exige menor energia de ativação, fazendo com que a reação se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

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

### 2.2.6 Fração de mistura

Fração de mistura ( $Z$ ) é um escalar conservativo que pode ser usado para calcular o nível de mistura entre o oxigênio e o combustível, que muda devido a difusão e à convecção. A seguir mostra-se a dedução de sua equação.

Uma reação global que descreve a combustão de um hidrocarboneto  $C_mH_n$  (subscrito F) pode ser escrita da seguinte forma:



com coeficientes estequiométricos dados por

$$v'_F = 1, \quad v'_{O_2} = m + \frac{n}{4}, \quad v''_{CO_2} = m, \quad v''_{H_2O} = \frac{n}{2}, \quad (2.23)$$

onde  $v'_F$  pode ser escolhido arbitrariamente como unitário. A mistura estequiométrica requer que a relação de números de moles de combustível e oxigênio na mistura não queimada seja igual a relação dos coeficientes estequiométricos

$$\left. \frac{n_{O_2,u}}{n_{F,u}} \right|_{st} = \frac{v'_{O_2}}{v'_F}, \quad (2.24)$$

ou em termos de fração de massa

$$\left. \frac{Y_{O_2,u}}{Y_{F,u}} \right|_{st} = \frac{v'_{O_2} W_{O_2}}{v'_F W_F} = v, \quad (2.25)$$

onde  $v$  é chamado de razão de massa estequiométrica.

Integrando a equação (2.13), substituindo  $k = O_2$  e  $l = F$  entre o estado inicial não queimado (subscrito  $u$ ) e algum estado posterior, tem-se a seguinte relação

$$\int_{O_2,u}^{O_2} \frac{dY_{O_2}}{v'_{O_2} W_{O_2}} = \int_{F,u}^F \frac{dY_F}{v'_F W_F} \quad (2.26)$$

logo,

$$\frac{Y_{O_2} - Y_{O_2,u}}{v'_{O_2} W_{O_2}} = \frac{Y_F - Y_{F,u}}{v'_F W_F}, \quad (2.27)$$

que pode ser escrita da forma

$$vY_F - Y_{O_2} = vY_{F,u} - Y_{O_2,u}. \quad (2.28)$$

As chamas difusivas (chamas onde o combustível e o oxidante misturam-se na zona de reação) são descritas por um escalar conservativo, que é quimicamente independente (não reagente). Essa variável é chamada de fração de mistura ( $Z$ ).

Em um sistema, onde uma corrente de combustível (índice 1) com fluxo de massa

$\dot{m}_1$  é misturado com a corrente do oxidante (índice 2) com fluxo de massa  $\dot{m}_2$ , a fração de mistura representa a fração de massa da corrente de combustível na mistura.

$$Z = \frac{\dot{m}_1}{\dot{m}_1 + \dot{m}_2}. \quad (2.29)$$

A fração de massa local  $Y_{F,u}$  do combustível não queimado é uma fração do combustível original, logo

$$Y_{F,u} = Y_{F,i}Z, \quad (2.30)$$

onde  $Y_{F,i}$  representa a fração de massa inicial do combustível; similarmente, tem-se que  $(1 - Z)$  representa a fração de massa do oxigênio

$$Y_{O_2,u} = Y_{O_2,i}(1 - Z), \quad (2.31)$$

onde  $Y_{O_2,i}$  corresponde a fração de massa inicial do oxigênio.

Obtém-se a fração de mistura, substituindo (2.30) e (2.31) em (2.28),

$$Z = \frac{vY_F - Y_{O_2} + Y_{O_2,i}}{vY_{F,i} + Y_{O_2,i}}. \quad (2.32)$$

Na mistura estequiométrica,  $Y_{O_2,u} = 0$  e  $Y_{F,u} = 0$ . Logo pela relação (2.28) tem-se  $Y_{O_2} = vY_F$  onde obtém-se da equação (2.32) a fração de mistura estequiométrica:

$$Z_{st} = \left[ 1 + \frac{vY_{F,i}}{Y_{O_2,i}} \right]^{-1}. \quad (2.33)$$

Se  $Z < Z_{st}$  tem-se pouco combustível e a mistura é chamada de pobre. Então, a combustão termina com todo o combustível consumido,  $Y_{F,b} = 0$  na queima gasosa (índice b). O restante da fração de massa do oxigênio na queima é calculado de (2.32). Tem-se então

$$Y_{O_2,b} = Y_{O_2,i} \left( 1 - \frac{Z}{Z_{st}} \right) \quad Z < Z_{st}. \quad (2.34)$$

Similarmente, se  $Z > Z_{st}$  tem-se uma mistura rica em combustão que termina com todo oxigênio consumido,  $Y_{O_2,b} = 0$ , conduzindo a

$$Y_{F,b} = Y_{F,i} \left( \frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}} \right) \quad Z > Z_{st}. \quad (2.35)$$

Para os hidrocarbonetos considerados, a fração de massa dos elementos resultante

na queima da mistura são

$$Z_C = m \frac{W_C}{W_F} Y_{F,u} \quad (2.36)$$

$$Z_H = n \frac{W_H}{W_F} Y_{F,u} \quad (2.37)$$

$$Z_O = Y_{O_2,u} \quad (2.38)$$

Como os elementos são conservados durante a combustão, para a queima gasosa estes tornam-se:

$$Z_C = m \frac{W_C}{W_F} Y_{F,b} + \frac{W_C}{W_{CO_2}} Y_{CO_2,b} \quad (2.39)$$

$$Z_H = n \frac{W_H}{W_F} Y_{F,b} + 2 \frac{W_H}{W_{H_2O,b}} Y_{H_2O,b} \quad (2.40)$$

$$Z_O = 2 \frac{W_O}{W_{O_2}} Y_{O_2,b} + 2 \frac{W_O}{W_{CO_2,b}} Y_{CO_2,b} + \frac{W_O}{W_{H_2O,b}} Y_{H_2O,b} \quad (2.41)$$

que, com  $Y_{F,u} = Y_{F,i}Z$  e  $Y_{F,b} = 0$  para  $Z < Z_{st}$  e  $Y_{F,b} = Y_{F,i} \left( \frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}} \right)$  para  $Z \geq Z_{st}$  produzem

$$Z < Z_{st} : Y_{CO_2,b} = Y_{CO_2,st} \frac{Z}{Z_{st}} \quad (2.42)$$

$$Y_{H_2O,b} = Y_{H_2O,st} \frac{Z}{Z_{st}} \quad (2.43)$$

$$Z \geq Z_{st} : Y_{CO_2,b} = Y_{CO_2,st} \frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}} \quad (2.44)$$

$$Y_{H_2O,b} = Y_{H_2O,st} \frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}} \quad (2.45)$$

onde

$$Y_{CO_2,st} = Y_{F,i} Z_{st} \frac{m W_{CO_2}}{W_F} \quad (2.46)$$

$$Y_{H_2O,st} = Y_{F,i} Z_{st} \frac{n W_{H_2O}}{2 W_F} \quad (2.47)$$

Em geral, para calcular a fração de massa de qualquer produto como  $CO$ ,  $H_2O$  e

outros usa-se a relação entre as frações de massa

$$\frac{dY_F}{v_F W_F} = -\frac{dY_k}{v_k W_k}, \quad (2.48)$$

onde  $k = \text{produto}$ . Integrando entre o estado inicial não queimado (índice  $u$ ) e algum estado posterior resulta

$$\frac{Y_F - Y_{F,u}}{v_F W_F} = -\frac{Y_k - Y_{k,u}}{v_k W_k}, \quad (2.49)$$

onde  $Y_{k,u} = 0$  devido ao fato que antes da queima não existe produto.

$$Y_k = -\frac{v_k W_k}{v_F W_F} (Y_F - Y_{F,u}). \quad (2.50)$$

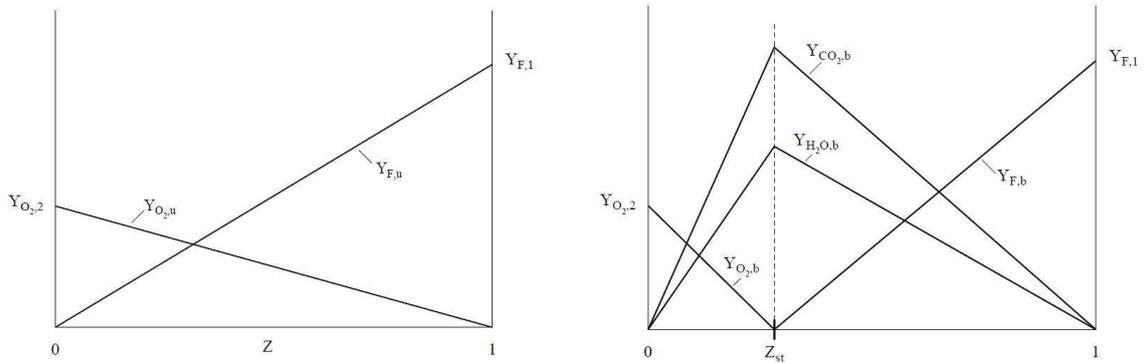
Considerando  $Y_{F,u} = Y_{F,i} Z$  tem-se que, se  $Z < Z_{st}$ ,  $Y_F = 0$  e assim,

$$Y_k = Y_{F,i} \frac{v_k W_k}{v_F W_F} Z, \quad (2.51)$$

se  $Z \geq Z_{st}$ ,  $Y_{F,i} \left( \frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}} \right)$  então

$$Y_k = Y_{F,i} Z_{st} \frac{v_k W_k}{v_F W_F} \left( \frac{Z - Z_{st}}{1 - Z_{st}} \right). \quad (2.52)$$

Figura 2.1: Perfil de  $Y_F$  e  $Y_{O_2}$  antes da queima (esquerda). Perfil de  $Y_F$ ,  $Y_{O_2}$ ,  $Y_{CO_2}$  e  $Y_{H_2O}$  depois da queima (direita)



Fonte: [(VAZ, 2010)]

## 2.3 Equações Governantes

Para obter resultados de certas variáveis de interesse em combustão com relação ao seu domínio no tempo e espaço faz-se necessário equações que contemplem tais variáveis. Essas equações são, geralmente, obtidas pelo balanço de conservação de massa, quantidade de movimento, espécies químicas e energia. Apesar do foco do trabalho não ser resolver essas equações específicas, por conhecimento, resumidamente, elas são descritas a seguir.

### 2.3.1 Conservação de massa

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

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) = 0, \quad (2.53)$$

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

$$v = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^{n_{sp}} \rho_k v_k, \quad (2.54)$$

onde  $\rho_k$  e  $v_k$  são, respectivamente, a massa específica e o campo de velocidade da  $k$ -ésima espécie.

### 2.3.2 Quantidade de movimento

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

$$\frac{\partial(\rho v_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_i v_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p_h}{\partial x_i} + \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}, \quad (2.55)$$

considerando um domínio tridimensional tem-se  $i, j = 1, 2, 3$ , sendo  $x$  a coordenada espacial. Aqui,  $p_h$  é a pressão hidrodinâmica e no caso de um fluido newtoniano, a equação

constitutiva da tensão viscosa é dada por

$$\sigma_{ij} = \mu \left( \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \Delta \cdot \mathbf{v} \right) \quad (2.56)$$

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

### 2.3.3 Balanço das espécies químicas

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

$$\frac{\partial(\rho X_k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j X_k)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \rho D_k \frac{\partial X_k}{\partial x_j} \right) + \dot{w}_k, \quad (2.57)$$

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

$$Le_k = \frac{\lambda}{\rho c_p D_k}, \quad (2.58)$$

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

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

$$\frac{\partial(\rho Z)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j Z)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \rho D_k \frac{\partial Z}{\partial x_j} \right). \quad (2.59)$$

### 2.3.4 Balanço de energia na formulação da temperatura

A equação de energia pode ser escrita em termos da temperatura  $T$ . A radiação pode ser negligenciada quando as dimensões do domínio são muito maiores que o diâmetro do jato de combustível. Em chamas difusivas, as perdas de calor pelas paredes são normalmente pequenas e a contribuição devido à radiação torna-se negligenciável.

Assim, para o caso compressível, supondo pressão constante, capacidades de calor

iguais para todas as espécies, desconsiderando as forças externas e os efeitos da gravidade e da radiação, a equação da temperatura torna-se

$$\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_j T)}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) + \frac{1}{c_p} \dot{w}'_T. \quad (2.60)$$

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

$$\dot{w}'_T = - \sum_{k=1}^{n_{sp}} h_k \dot{w}_k. \quad (2.61)$$

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

$$h_k = h_{k,ref} + \int_{T_{ref}}^T c_{pk} dT, \quad (2.62)$$

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

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

$$c_p = \sum_{k=1}^{n_{sp}} Y_k c_{pk}. \quad (2.63)$$

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

### 3 MECANISMOS CINÉTICOS REDUZIDOS DO METANO

Mecanismos cinéticos detalhados envolvem um grande número de espécies com diferentes escalas de tempo. Conseqüentemente, existe a necessidade de desenvolver, a partir desses mecanismos detalhados, os correspondentes mecanismos reduzidos com menos variáveis e rigidez moderada, mantendo a precisão e a abrangência dos mecanismos cinéticos detalhados. Alguns pesquisadores já desenvolveram mecanismos reduzidos de grande importância e utilização no meio acadêmico, a seguir destaca-se aqueles que serão utilizados neste trabalho.

#### 3.1 Mecanismo global de um passo

Entre os mecanismos de um passo, escolheu-se o de Westbrook and Dryer (1981) cuja a reação global é dada por:



As equações diferenciais ordinárias que representam as concentrações de cada espécie para essa reação de passo único são dadas por:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -\dot{w}_{1f} \quad (3.1)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -2\dot{w}_{1f} \quad (3.2)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \dot{w}_{1f} \quad (3.3)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = 2\dot{w}_{1f} \quad (3.4)$$

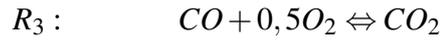
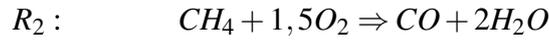
onde a taxa molar da reação 1 (R1) direta (f) e o coeficiente da taxa de reação são dados, respectivamente, por:

$$\dot{w}_{1f} = \dot{k}_{1f} [CH_4]^{-0,3} [O_2]^{1,3} \quad (3.5)$$

$$\dot{k}_{1f} = 1,30 \cdot 10^9 \cdot T^0 \cdot \exp(-24358/T) \quad (3.6)$$

### 3.2 Mecanismo global de dois passos

Westbrook and Dryer (1981) também desenvolveram um mecanismo de dois passos em que a oxidação de  $CO$  para  $CO_2$  é reversível:



Para o mecanismo de dois passos as concentrações de cada espécie são representadas pelas seguintes equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -\dot{w}_{2f} \quad (3.7)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -1,5\dot{w}_{2f} - 0,5\dot{w}_{3f} + 0,5\dot{w}_{3b} \quad (3.8)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \dot{w}_{3f} - \dot{w}_{3b} \quad (3.9)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = 2\dot{w}_{2f} \quad (3.10)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = \dot{w}_{2f} - \dot{w}_{3f} + \dot{w}_{3b} \quad (3.11)$$

sendo:

$$\dot{w}_{2f} = \dot{k}_{2f}[CH_4]^{0,7}[O_2]^{0,8} \quad (3.12)$$

$$\dot{w}_{3f} = \dot{k}_{3f}[CO][O_2]^{0,25}[H_2O]^{0,5} \quad (3.13)$$

$$\dot{w}_{3b} = \dot{k}_{3b}[CO_2] \quad (3.14)$$

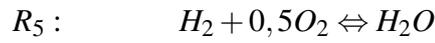
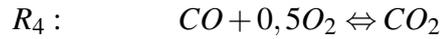
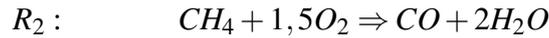
$$\dot{k}_{2f} = 5,3 \cdot 10^{11} \cdot T^0 \cdot \exp(-24056/T) \quad (3.15)$$

$$\dot{k}_{3f} = 2,24 \cdot 10^{12} \cdot T^0 \cdot \exp(-20484/T) \quad (3.16)$$

$$\dot{k}_{3b} = 5,0 \cdot 10^8 \cdot T^0 \cdot \exp(-20484/T) \quad (3.17)$$

### 3.3 Mecanismo global de três passos

Sabe-se que a oxidação do  $CO$  depende fortemente do equilíbrio de pressão de  $[CO]/[CO_2]$ . A fração do volume inicial de  $CO_2$  influencia fortemente o processo de oxidação de  $CO$ . Além disso, o  $H_2O$  também pode afetar muito a oxidação do  $CO$ , mas no mecanismo de dois passos isso não é considerado na expressão da equação da taxa. Recentemente, Wang et al. (2012) modificou o mecanismo de Westbrook and Dryer (1981) e usa a reação  $R_4$  com parâmetros da taxa de reação dados por Andersen et al. (2009) e a reação  $R_5$  com parâmetros dados por Marinov, Westbrook and Pitz (1996).



As equações diferenciais ordinárias que representam as concentrações de cada espécie para essa reação de três passos são dadas por:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -\dot{w}_{2f} \quad (3.18)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -1,5\dot{w}_{2f} - 0,5\dot{w}_{4f} + 0,5\dot{w}_{4b} - 0,5\dot{w}_{5f} + 0,5\dot{w}_{5b} \quad (3.19)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \dot{w}_{4f} - \dot{w}_{4b} \quad (3.20)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = 2\dot{w}_{2f} + \dot{w}_{5f} - \dot{w}_{5b} \quad (3.21)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = \dot{w}_{2f} - \dot{w}_{4f} + \dot{w}_{4b} \quad (3.22)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -\dot{w}_{5f} + \dot{w}_{5b} \quad (3.23)$$

considerando,

$$\dot{w}_{2f} = \dot{k}_{2f}[CH_4]^{0,7}[O_2]^{0,8} \quad (3.24)$$

$$\dot{w}_{4f} = \dot{k}_{4f}[CO][O_2]^{0,25}[H_2O]^{0,5} \quad (3.25)$$

$$\dot{w}_{4b} = \dot{k}_{4b}[CO][O_2]^{-0,25}[H_2O]^{0,5} \quad (3.26)$$

$$\dot{w}_{5f} = \dot{k}_{5f}[H_2][O_2]^{0,5} \quad (3.27)$$

$$\dot{w}_{5b} = \dot{k}_{5b}[H_2O] \quad (3.28)$$

$$\dot{k}_{2f} = 5,3 \cdot 10^{11} \cdot T^0 \cdot \exp(-24056/T) \quad (3.29)$$

$$\dot{k}_{4f} = 2,24 \cdot 10^6 \cdot T^0 \cdot \exp(-5032/T) \quad (3.30)$$

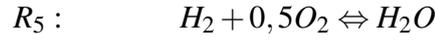
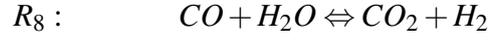
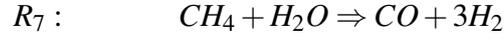
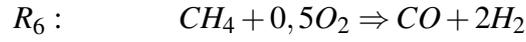
$$\dot{k}_{4b} = 1,10 \cdot 10^{13} \cdot T^{-0,97} \cdot \exp(-39452/T) \quad (3.31)$$

$$\dot{k}_{5f} = 5,69 \cdot 10^{11} \cdot T^0 \cdot \exp(-17609/T) \quad (3.32)$$

$$\dot{k}_{5b} = 2,51 \cdot 10^{14} \cdot T^0 \cdot \exp(-47859/T) \quad (3.33)$$

### 3.4 Mecanismo global de quatro passos

Um mecanismo reduzido de 4 passos foi desenvolvido para chamas pré-misturadas e não misturadas de hidrocarbonetos por Jones and Lindstedt (1988). Neste mecanismo tem-se duas reações envolvendo  $CH_4$ , a reação  $R_6$  e  $R_7$ , além da reação  $R_8$  chamada de “*water-gas shift reaction*” que descreve a reação do monóxido de carbono e vapor de água para formar dióxido de carbono e hidrogênio. Para completar esse mecanismo acrescenta-se uma reação para a oxidação do  $H_2$  desenvolvido por Marinov, Westbrook and Pitz (1996) e avaliado no trabalho de Wang et al. (2012) mencionado anteriormente.



Para o mecanismo de quatro passos as concentrações de cada espécie são representadas pelas seguintes equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -\dot{w}_{6f} - \dot{w}_{7b} \quad (3.34)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -0,5\dot{w}_{6f} - 0,5\dot{w}_{5f} + 0,5\dot{w}_{5b} \quad (3.35)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = \dot{w}_{8f} - \dot{w}_{8b} \quad (3.36)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\dot{w}_{7f} - \dot{w}_{8f} + \dot{w}_{8b} + \dot{w}_{5f} - \dot{w}_{5b} \quad (3.37)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = \dot{w}_{6f} + \dot{w}_{7f} - \dot{w}_{8f} + \dot{w}_{8b} \quad (3.38)$$

$$\frac{d[H_2]}{dt} = 2\dot{w}_{6f} + 3\dot{w}_{7f} - \dot{w}_{8f} + \dot{w}_{8b} - \dot{w}_{5f} + \dot{w}_{5b} \quad (3.39)$$

onde:

$$\dot{w}_{6f} = \dot{k}_{6f}[CH_4]^{0,5}[O_2]^{1,25} \quad (3.40)$$

$$\dot{w}_{7f} = \dot{k}_{7f}[CH_4][O_2] \quad (3.41)$$

$$\dot{w}_{8f} = \dot{k}_{8f}[CO][H_2O] \quad (3.42)$$

$$\dot{w}_{8b} = \dot{k}_{8b}[CO_2][H_2] \quad (3.43)$$

$$\dot{w}_{5f} = \dot{k}_{5f}[H_2][O_2]^{0,5} \quad (3.44)$$

$$\dot{w}_{5b} = \dot{k}_{5b}[H_2O] \quad (3.45)$$

$$\dot{k}_{6f} = 4,40 \cdot 10^{11} \cdot T^0 \cdot \exp(-15095/T) \quad (3.46)$$

$$\dot{k}_{7f} = 3,0 \cdot 10^8 \cdot T^0 \cdot \exp(-15095/T) \quad (3.47)$$

$$\dot{k}_{8f} = 2,75 \cdot 10^9 \cdot T^0 \cdot \exp(-10065/T) \quad (3.48)$$

$$\dot{k}_{8b} = 6,71 \cdot 10^{10} \cdot T^0 \cdot \exp(-13688/T) \quad (3.49)$$

$$\dot{k}_{5f} = 5,69 \cdot 10^{11} \cdot T^0 \cdot \exp(-17609/T) \quad (3.50)$$

$$\dot{k}_{5b} = 2,51 \cdot 10^{14} \cdot T^0 \cdot \exp(-47859/T) \quad (3.51)$$

A Tabela 3.1 apresenta todos os parâmetros usados nas taxas de reação de maneira estruturada citando de qual referência foi retirada. As unidades utilizadas para a elaboração desta tabela são  $kmol, m^3, K, s, KJ$ .

Tabela 3.1: Dados das taxas de reações.

No.	A	$\beta$	$E/R$	Ordem de Reação	Referência
$R_1$	$1,30 \times 10^9$	0	24358	$[CH_4]^{-0,3}[O_2]^{1,3}$	Westbrook and Dryer (1981)
$R_2$	$5,03 \times 10^{11}$	0	24056	$[CH_4]^{0,7}[O_2]^{0,8}$	Westbrook and Dryer (1981)
$R_{3_f}$	$2,24 \times 10^{12}$	0	20484	$[CO][O_2]^{0,25}[H_2O]^{0,5}$	Westbrook and Dryer (1981)
$R_{3_b}$	$5,00 \times 10^8$	0	20484	$[CO_2]$	Westbrook and Dryer (1981)
$R_{4_f}$	$2,24 \times 10^6$	0	5032	$[CO][O_2]^{0,25}[H_2O]^{0,5}$	Andersen et al. (2009)
$R_{4_b}$	$1,10 \times 10^{13}$	-0,97	39452	$[CO][O_2]^{-0,25}[H_2O]^{0,5}$	Andersen et al. (2009)
$R_{5_f}$	$5,69 \times 10^{11}$	0	17609	$[H_2][O_2]^{0,5}$	Marinov et al. (1996)
$R_{5_b}$	$2,51 \times 10^{14}$	0	47859	$[H_2O]$	Wang et al. (2012)
$R_6$	$4,40 \times 10^{11}$	0	15095	$[CH_4]^{0,5}[O_2]^{1,25}$	Jones and Lindstedt (1988)
$R_7$	$3,00 \times 10^8$	0	15095	$[CH_4][O_2]$	Jones and Lindstedt (1988)
$R_{8_f}$	$2,75 \times 10^9$	0	10065	$[CO][H_2O]$	Jones and Lindstedt (1988)
$R_{8_b}$	$6,71 \times 10^{10}$	0	13688	$[CO_2][H_2]$	Wang et al. (2012)

## 4 RESULTADOS NUMÉRICOS E DISCUSSÕES

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

### 4.1 Métodos Numéricos

As principais ferramentas numéricas usadas, atualmente, para a simulação das equações diferenciais parciais (EDP's) descritas anteriormente são volumes finitos, elementos finitos, diferenças finitas entre outras. Além de técnicas específicas utilizadas para cada característica especial do problema, como por exemplo, um escoamento turbulento.

As equações de interesse deste trabalho são equações diferenciais ordinárias (EDO's) que representam as concentrações das espécies no decorrer do tempo, como a equação (2.18), entre os métodos numéricos que podem ser utilizados, pode-se destacar o método explícito de Euler, cuja a facilidade de implementação é o seu ponto forte por necessitar somente de dados já calculados no passo anterior. Porém, EDO's aplicadas em cinética química são, geralmente, “*stiff*”.

Dizemos que uma EDO é “*stiff*” se ela apresenta modos com escalas de tempo separadas por diversas ordens de magnitude. Para esse tipo de EDO, em alguns casos, é mais vantajoso usar métodos implícitos, pois, as regiões de estabilidade são, em geral, muito maiores que a dos métodos explícitos permitindo maiores passos de integração. O método de Euler melhorado e Runge Kutta são exemplos de métodos implícitos que podem ser usados nesse caso, outro muito utilizado é o método de Resembrook.

Considere agora um sistema de  $n$  equações diferenciais ordinárias de primeira ordem:

$$\begin{aligned} y_1' &= f_1(t, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ y_2' &= f_2(t, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ &\vdots \\ y_n' &= f_n(t, y_1, y_2, \dots, y_n) \end{aligned}$$

o qual pode ser escrito, como:

$$\mathbf{y}' = \mathbf{f}(t, \mathbf{y}), \quad (4.1)$$

onde  $\mathbf{y}$ ,  $\mathbf{y}'$  e  $\mathbf{f}$  são vetores com componentes  $y_i$ ,  $y'_i$  e  $f_i$ , ( $i = 1, 2, \dots, n$ ), respectivamente. Para que esse sistema possua uma única solução é necessário impormos uma condição adicional sobre  $\mathbf{y}$ . Esta condição é usualmente da forma:

$$\mathbf{y}(t_0) = \mathbf{y}_0, \quad (4.2)$$

para um dado número  $t_0$  e um vetor  $\mathbf{y}_0$ .

Os métodos numéricos para resolver este problema são métodos discretos, isto é, são métodos que determinam aproximações  $\mathbf{y}_0; \mathbf{y}_1; \dots; \mathbf{y}_n$  para a solução exata  $\mathbf{y}(t_0); \mathbf{y}(t_1); \dots; \mathbf{y}(t_n)$  nos pontos distintos da malha

$$a = t_0 < t_1 < \dots < t_{n-1} < t_n = b.$$

Às distâncias  $h_i = t_i - t_{i-1}$ ,  $i = 1; \dots; n$ , dá-se o nome de passos (ou medidas do passo) de malha. Se os passos forem todos iguais, a malha diz-se uniforme ou de passo constante. Caso contrário, diz-se de passo variável. Neste trabalho vamos apenas considerar malhas uniformes, isto é, tais que  $t_i = t_0 + ih$ ,  $i = 0; \dots; n$ , onde  $h = \frac{b-a}{n}$ .

Os métodos numéricos permitem determinar valores  $\mathbf{y}_i \approx \mathbf{y}(t_i)$  por meio de relações de recorrência deduzidas da 4.1 de modo que o valor de  $\mathbf{y}_{i+1}$  venha expresso em função de  $\mathbf{y}_i; \mathbf{y}_{i-1}; \dots; \mathbf{y}_0$ , sendo  $\mathbf{y}_0 = \mathbf{y}(a)$ . É usual agrupar os métodos numéricos para a resolução de problemas de condição inicial em duas grandes classes.

**Métodos de passo único:** São métodos que determinam o valor de  $\mathbf{y}_{i+1}$  apenas à custa de  $\mathbf{y}_i$ .

**Métodos de passo múltiplo:** São métodos que determinam o valor de  $\mathbf{y}_{i+1}$  à custa de  $\mathbf{y}_i; \mathbf{y}_{i-1}; \dots; \mathbf{y}_{i-r+1}$ . Neste caso diz-se que o método é de  $r$  passos.

Neste trabalho iremos apenas abordar os métodos de passo único. Esses métodos, por sua vez, podem ainda ser de dois tipos.

**Métodos explícitos:** São métodos em que o valor de  $\mathbf{y}_{i+1}$  é determinado diretamente a partir de  $\mathbf{y}_i$ . Esses métodos podem ser escritos na forma

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + h\phi(t_i, \mathbf{y}_i; h). \quad (4.3)$$

**Métodos implícitos:** São métodos em que o valor de  $\mathbf{y}_{i+1}$  depende implicitamente de si mesmo através de  $f$ . Esses métodos podem ser escritos na forma

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + h\phi(t_i, t_{i+1}, \mathbf{y}_i, \mathbf{y}_{i+1}; h). \quad (4.4)$$

A função  $\phi$  que define os métodos 4.3 e 4.4 é chamada função de iteração ou função incremento do método numérico

Métodos baseados na expansão em série de Taylor definem  $\phi$  como sendo:

$$\phi(t, \mathbf{y}; h) = \mathbf{f}(t, \mathbf{y}) + \frac{h}{2}\mathbf{f}''(t, \mathbf{y}) + \dots + \frac{h^{k-1}}{k!}\mathbf{f}^{(k-1)}(t, \mathbf{y}). \quad (4.5)$$

Os métodos assim definidos são conhecidos por métodos de Taylor. O método desta classe mais simples é quando  $k = 1$ , isto é, o método

$$\mathbf{y}_{i+1} = \mathbf{y}_i + h\mathbf{f}(t_i, \mathbf{y}_i)$$

chamado de método de Euler (explícito) cuja a ordem do erro é  $O(h)$  (FRANCO, 2006).

## 4.2 Resultados Numéricos

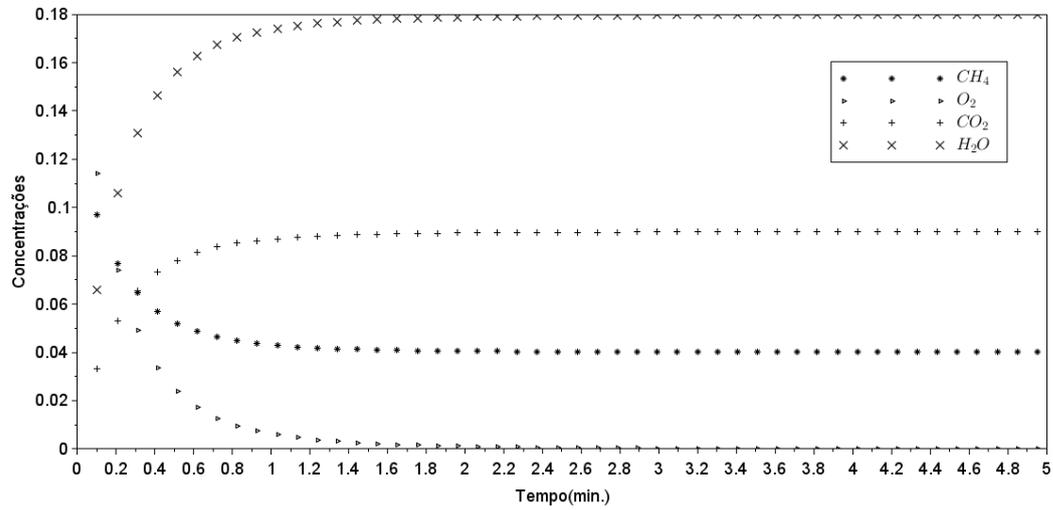
As concentrações das espécies dos mecanismos reduzidos de um, dois, três e quatro passos foram simuladas através de um algoritmo escrito em linguagem C++. O método de Euler explícito foi utilizado para a discretização temporal.

As condições iniciais das concentrações para cada espécie nos quatro mecanismos são: 0, 13 para o  $CH_4$ , 0, 18 para o  $O_2$  e 0 (zero) para as demais espécies (VAZ, 2010). A temperatura foi fixada em  $T = 1000K$  e a variação do tempo em 0,0001s. As unidades são  $Kmol, m^3, K, s, KJ$ . O critério de parada utilizado considera a variação relativa de um passo para outro menor que  $10^{-7}$ .

Na Figura 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 pode-se visualizar através dos gráficos como as concentrações das espécies reagem através do mecanismo de um passo (Figura 4.1), mecanismo de dois passos (Figura 4.2), mecanismo de três passos (Figura 4.3) e mecanismo de quatro passos (Figura 4.4).

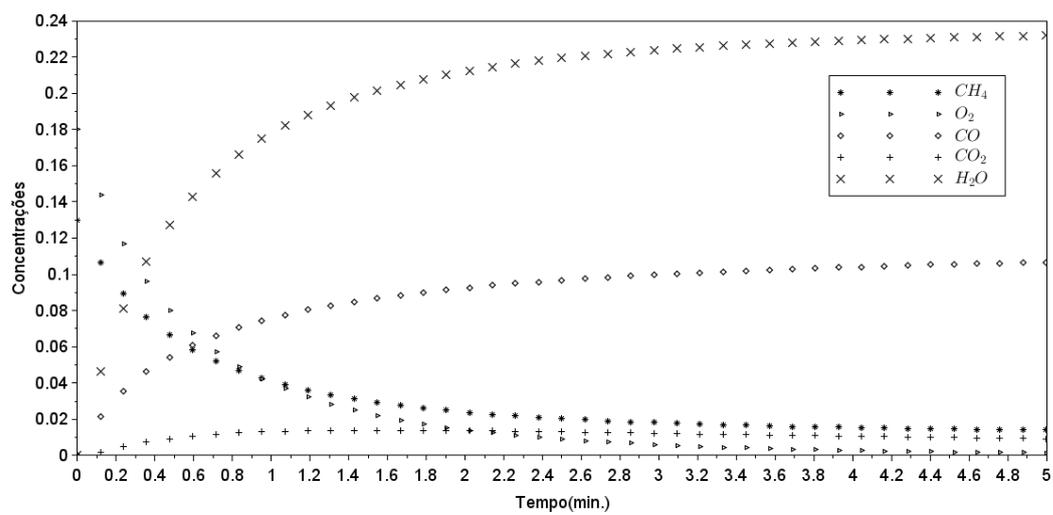
Se compararmos os mecanismos de um e dois passos a condição de equilíbrio é alcançada com um tempo menor para o mecanismo de um passo, porém com dois passos considera-se a formação de monóxido de carbono ( $CO$ ).

Figura 4.1: Mecanismo de 1 Passo



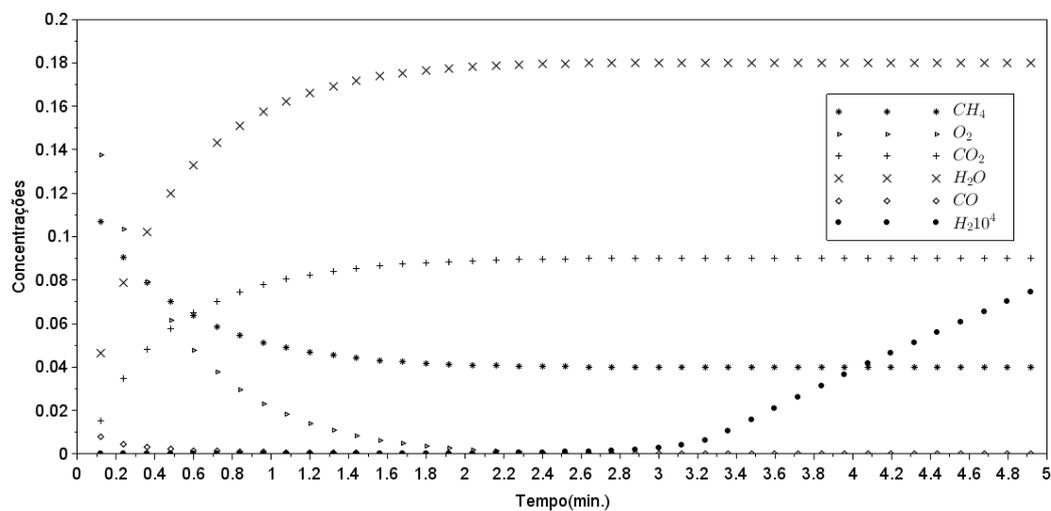
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.2: Mecanismo de 2 Passos



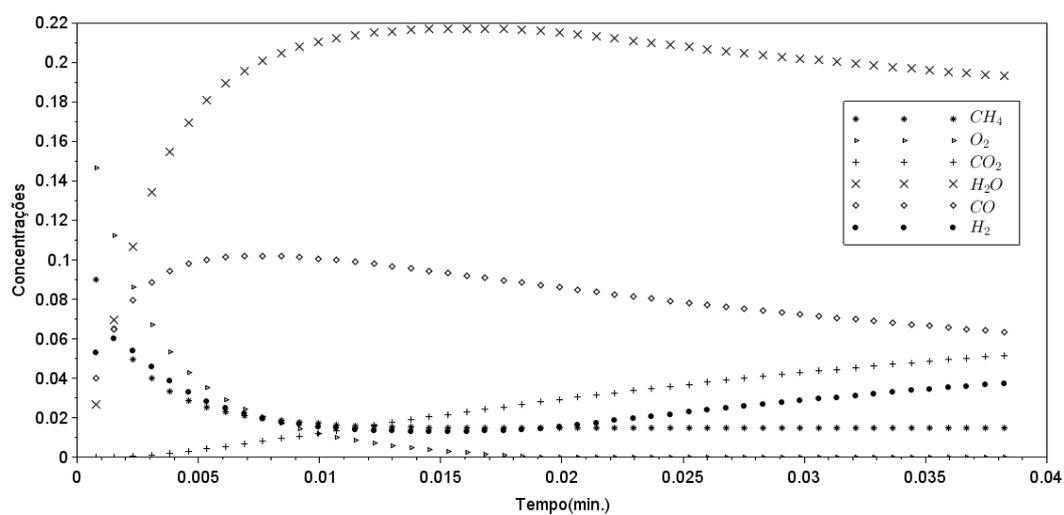
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.3: Mecanismo de 3 Passos



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 4.4: Mecanismo de 4 Passos



Fonte: Elaborado pelo autor

No mecanismo de um passo os reagentes  $CH_4$  e  $O_2$  são consumidos, por isso, seu perfil de concentração é decrescente, já os produtos  $CO_2$  e  $H_2O$  são formados e suas concentrações máximas são, aproximadamente 0,089 e 0,18, respectivamente. No mecanismo de dois passos a concentração do  $CO_2$  não cresce muito, pois é considerada a formação de  $CO$ , realizada através da oxidação de  $CO_2$ , a concentração de  $CO$  é aproximadamente 0,08 e de  $H_2O$  0,22.

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam a evolução da concentração no tempo para um mecanismo de 3 e 4 passos, respectivamente. Nestes mecanismos considera-se a formação de  $H_2$ , no gráfico da Figura 4.3 a concentração de  $H_2$  não aumenta consideravelmente com relação aos outros produtos, porém, quando usa-se o mecanismo com 4 passos esse aumento é considerável, ficando da mesma ordem de magnitude de produtos como  $CO$  e  $CO_2$ .

Os perfis de concentrações obtidos nestas simulações estão em concordância com os perfis apresentados no trabalho de Wang et al. (2012), os quais utilizam os mesmos mecanismos reduzidos apresentados neste trabalho.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

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

A partir de mecanismos reduzidos, como o de metano, é possível trabalhar com outros combustíveis de cadeia mais elevada. Além disso, o metano é um promissor combustível alternativo, sendo o principal constituinte do biogás.

Ao longo deste trabalho foram realizadas revisões sobre os conceitos fundamentais da cinética química, definições de variáveis de interesse deste trabalho, equações governantes, métodos numéricos e mecanismos cinéticos reduzidos do metano. Essa revisão possibilitou um aprofundamento de conhecimentos, além de proporcionar uma base sólida sobre o problema para começar a simulação numérica.

Através de mecanismos cinéticos reduzidos de um, dois, três e quatro passos obteve-se o entendimento das equações que representam as concentrações das espécies químicas envolvidas em mecanismos cinéticos, assim como, resolvê-las numericamente.

A simulação numérica das concentrações das espécies foi realizada através de um código escrito em linguagem C++. Destaca-se que, não foram utilizados códigos disponíveis na literatura, e sim a construção dos mesmos.

Com a realização deste trabalho pode-se entender como se comporta uma reação ou um conjunto de reações com a evolução do tempo, assim como, visualizar como os reagentes são consumidos e produtos são formados através de suas concentrações. Também se pode perceber que quanto mais reações, mais difícil pode ser sua resolução. Neste trabalho, como foi utilizado mecanismos de até quatro passos, o método de Euler explícito foi suficiente, porém aumentando o número de passos, talvez esse método não seja adequado, devido a rigidez do sistema. Isso deixa claro que a utilização de mecanismos reduzidos são importantes, pois, por exemplo, simular um mecanismo de 300 reações, como é o caso do mecanismo completo do metano, é computacionalmente caro se levar em consideração o tempo computacional de processamento e armazenamento dos dados necessários para a simulação numérica.

## REFERÊNCIAS

- ANDERSEN, J. et al. Experimental and numerical investigation of gas-phase freeboard combustion. Part 1: Main combustion process. **Energy Fuels**, v. 23, p. 5773 – 5782, 2009.
- ANDREIS, G. S. L. **Solução Via LES de Chamas Difusivas de Metano, Metanol e Etanol**. Thesis (PhD) — UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2011.
- APTE, S.; YANG, V. Unsteady flow evolution and combustion dynamics of homogeneous solid propellant in a rocket motor. **Combustion and Flame**, v. 131, p. 110 – 131, 2002.
- ATKINS, P.; JONES, L. (Ed.). **Princípios de Química**. [S.l.]: Bookman, 2006.
- BAUER, J.; BYKOV, V.; MAAS, U. Implementation of ILDMs based on a representation in generalized coordinates. **European Conference on Computational Fluid Dynamics**, p. 1– 157, 2006.
- BORTOLI, A. L.; LORENZZETTI, G. S. (Ed.). **Introdução a Combustão**. [S.l.]: UFRGS, 2010.
- FEARNSIDE, P. M. Hidrelétricas como "fábricas de metano" e o papel dos reservatórios em áreas de floresta tropical na emissão de gases de efeito estufa. **Oecologia brasiliensis**, v. 12, p. 100 – 115, 2008.
- FRANCO, N. M. B. (Ed.). **Cálculo Numérico**. [S.l.]: Pearson: São Paulo, 2006.
- JONES, W. P.; LINDSTEDT, R. P. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion. **Combustion and Flame**, v. 73, p. 233 – 249, 1988.
- KONIG, K.; MAAS, U. On demand generation of reduced mechanisms based on hierarchically extended intrinsic low dimensional manifolds in generalized coordinates. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 32, p. 553–560, 2009.
- KONZEN, P. H. A. Implementation of REDIM reduced chemistry to model an axisymmetric laminar diffusion methane/air flame. **Combustion Theory and Modelling**, v. 15, p. 299–323, 2011.
- LIU, Y. et al. Structures of scalar transport in 2d transitional jet diffusion flames by LES. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 46, p. 3841–3851, 2003.
- LU, T.; LAW, C. K. Linear time reduction of large kinetic mechanisms with directed relation graph: n heptane and iso octane. **Combustion and Flame**, v. 144, p. 24–36, 2006.
- MARINOV, N. M.; WESTBROOK, C. K.; PITZ, W. J. Detailed and global chemical kinetics model for hydrogen. **Transport Phenomena in Combustion**, Taylor e Francis, p. 118 – 129, 1996.
- MARTINS, I. P. **Redução Sistemática de Mecanismos Cinéticos de Combustão**. 89 p. Dissertation (Mestrado) — UFRGS, Porto Alegre, Maio 2011.

MULLER, C. M.; SESHADRI, K.; CHEN, J. Y. Reduced kinetic mechanisms for counterflow methanol diffusion flames. **Springer-Verlag**, v. 15, p. 284–307, 1993.

PETERS, N.; ROGG, B. (Ed.). **Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems**. [S.l.]: Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.

PIERCE, C. D.; MOIN, P. Progress variable approach for large eddy simulation of nonpremixed turbulent combustion. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 504, p. 73 – 97, 2004.

PITSCH, H.; PETERS, N. A. A consistent flamelet formulation for nonpremixed combustion considering differential diffusion effects. **Combustion and Flame**, v. 114, p. 26–40, 1998.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. (Ed.). **Química Ambiental**. [S.l.]: Pearson, 2009.

VAZ, F. A. **Desenvolvimento de Soluções Analíticas e Numéricas para Chamas Difusivas**. 77 p. Dissertation (Mestrado) — UFRGS, Porto Alegre, Fevereiro 2010.

VAZ, F. A. **Modelagem e Simulação de Chamas Difusivas Turbulentas de Etanol**. Thesis (PhD) — UFRGS, Porto Alegre, Brasil, 2013.

VIEIRA, C. F. A. et al. Efeitos climáticos do metano na atmosfera. **Revista Tecnologia**, v. 29, p. 72–83, 2008.

WANG, L. et al. Comparison of diferente global combustion mechanisms under hot and diluted oxidation conditions. **Combustion Science Technology**, v. 184, p. 259 – 276, 2012.

WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon. **Combustion Science Technology**, v. 27, p. 31 – 44, 1981.

WILLIAMS, F. A. (Ed.). **Combustion Theory**. [S.l.]: Benjamin/Cummings, 1985.