

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



Dissertação

Modelagem numérica para a obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano

Rafaela Sehnem

Pelotas, 2018

Rafaela Sehnem

Modelagem numérica para a obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano

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
Coorientador: Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli

Pelotas, 2018

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S111m Sehnem, Rafaela

Modelagem numérica para a obtenção de mecanismos reduzidos via método de rosenbrock: a combustão do metano / Rafaela Sehnem ; Régis Sperotto de Quadros, orientador ; Alvaro Luiz De Bortoli, coorientador. — Pelotas, 2018.

95 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2018.

1. Combustão. 2. Método de rosenbrock. 3. Rigidez. 4. Metano. 5. Modelagem da cinética química. I. Quadros, Régis Sperotto de, orient. II. Bortoli, Alvaro Luiz De, coorient. III. Título.

CDD : 547.139

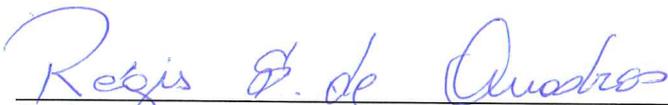
Rafaela Sehnem

Modelagem numérica para a obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock:
a combustão do metano

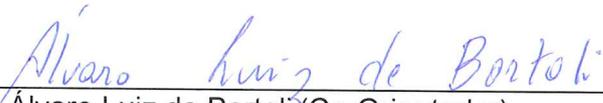
Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Modelagem Matemática, Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 16 de fevereiro de 2018

Banca examinadora:



Prof. Dr. Régis Sperotto de Quadros (Orientador)
Doutor em Matemática Aplicada pela Technische Universität Darmstadt, Alemanha



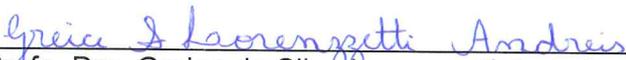
Prof. Dr. Alvaro Luiz de Bortoli (Co-Orientador)
Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil



Prof. Dr. Guilherme Jahnecke Weymar
Doutor em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil



Prof. Dr. Leslie Darien Pérez Fernández
Doutor em Matemática pelo Instituto de Cibernética, Matemática e Física, Cuba



Profa. Dra. Greice da Silva Lorenzetti Andreis
Doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Valdir e Claidi, pelo apoio incondicional nessa jornada e no decorrer de toda minha vida. Por serem exemplo diário de amor, boa convivência, sabedoria e superação de obstáculos.

Ao Cássio, por compreender a distância, pelo companheirismo, por sempre me lembrar de minha capacidade, e acima de tudo, pelo carinho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Régis Sperotto de Quadros, por aceitar o desafio de um novo tema e dividir o percurso em meio à combustão. Pela parceria e incentivos constantes.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Álvaro Luiz de Bortoli pela confiança e inestimável ajuda.

Aos colegas do PPGMMat e do GDISPEN pela amizade, por dividir os momentos de angústia e por tornar essa caminhada mais leve.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

**Havia um homem que aprendeu a matar
dragões e deu tudo que possuía
para se aperfeiçoar na arte.
Depois de três anos ele se achava
perfeitamente preparado mas,
que frustração, não encontrou
oportunidades de praticar sua habilidade.**

— DSCHUANG DSI

**Como resultado ele resolveu
ensinar como matar dragões.**

— RENÉ THOM

RESUMO

SEHNEM, Rafaela. **Modelagem numérica para a obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano.** 2018. 95 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática) – Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

Este trabalho apresenta a modelagem das reações químicas necessárias para a combustão do metano, incluindo os submecanismos do monóxido de carbono e do hidrogênio, importantes na oxidação de outros hidrocarbonetos e biocombustíveis de cadeias maiores, como o metanol e etanol. A partir da exposição de conceitos de cinética química, tais como as taxas de reação e as hipóteses de equilíbrio parcial e estado estacionário, os mecanismos completos para a combustão do metano, monóxido de carbono e hidrogênio serão exibidos. Esses modelos apresentam grau de rigidez elevado, o que torna difícil a resolução numérica dos sistemas de equações diferenciais ordinárias. Com o objetivo de moderar o grau de rigidez e diminuir o número de espécies envolvidas no modelo, aplica-se uma estratégia com quatro passos para a obtenção de mecanismos reduzidos. Para a resolução dos sistemas de EDOs, utiliza-se o método de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios. Ainda, faz-se o uso de um controle adaptativo do incremento temporal e parâmetros específicos para garantir a L-estabilidade do método. A implementação computacional do método de Rosenbrock é verificada através dos modelos cinéticos de Gear, Bjurel e Robertson e mostra resultados satisfatórios para todos os modelos em comparação com outros métodos numéricos. Por fim, resolve-se os sistemas dos mecanismos reduzidos para o hidrogênio, monóxido de carbono e metano e exibe-se os gráficos das concentrações molares, das frações molares e das frações mássicas das espécies e o erro local em cada caso, além de uma comparação dos dados em equilíbrio com o software Gaseq.

Palavras-chave: Combustão, método de Rosenbrock, rigidez, metano, modelagem da cinética química.

ABSTRACT

SEHNEM, Rafaela. **Numerical modeling to obtain reduced mechanisms by Rosenbrock method: The combustion of methane.** 2018. 95 f. Dissertação (Mestrado em Modelagem Matemática) – Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

This work presents the modeling of the chemical reactions required for the combustion of methane, including the sub-mechanisms of carbon monoxide and hydrogen, which are important in the oxidation of other hydrocarbons and larger biofuels, such as methanol and ethanol. Once exposed the chemical kinetics concepts, such as reaction rates and hypotheses of partial equilibrium and steady state, the complete mechanisms for the combustion of methane, carbon monoxide and hydrogen will be displayed. These models present a high degree of stiffness, which makes numerical resolution of the systems of ordinary differential equations difficult. In order to moderate the degree of stiffness and decrease the number of species involved, a four-step strategy is applied to obtain reduced mechanisms. For the resolution of the ODE systems, the fourth-order Rosenbrock method with four stages is used. Also, an adaptive control of the temporal increment and specific parameters are used to guarantee the L-stability of the method. The computational implementation of the Rosenbrock method is verified through the kinetic models of Gear, Bjurel and Robertson and shows satisfactory results for all models compared to other numerical methods. Finally, the systems of the reduced mechanisms for hydrogen, carbon monoxide and methane are solved and the graphs of the species molar concentrations, molar fractions and mass fractions and the local error in each case, besides a data comparison in equilibrium with Gaseq software.

Keywords: combustion, Rosenbrock method, stiffness, methane, chemical kinetics modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Diagrama da cadeia principal do metano (CH_4), metanol (CH_3OH) e etanol (C_2H_5OH).	18
Figura 2	Região de estabilidade de um método A-estável e um L-estável de quarta ordem com quatro estágios, adaptada de BUI (1979a). . . .	54
Figura 3	Fluxograma do algoritmo.	56
Figura 4	Primeira e segunda variáveis do modelo de Gear.	58
Figura 5	Terceira variável do modelo de Gear.	58
Figura 6	Primeira e segunda variáveis do modelo de Bjurel.	60
Figura 7	Terceira e quarta variáveis do modelo de Bjurel.	60
Figura 8	Primeira variável do modelo de Robertson.	62
Figura 9	Segunda variável do modelo de Robertson.	62
Figura 10	Terceira variável do modelo de Robertson.	63
Figura 11	Simulação do mecanismo reduzido do hidrogênio.	65
Figura 12	Erro local no decorrer do intervalo de integração.	66
Figura 13	Passo de integração na primeira partição do intervalo.	66
Figura 14	Passo de integração na segunda partição do intervalo.	67
Figura 15	Fração mássica da combustão de H_2	68
Figura 16	Fração molar da combustão de H_2	68
Figura 17	Simulação do mecanismo reduzido do CO	69
Figura 18	Erro local no decorrer do intervalo de integração do mecanismo do CO	71
Figura 19	Fração mássica da combustão de CO	71
Figura 20	Fração molar da combustão de CO	72
Figura 21	Simulação das concentrações do mecanismo reduzido do CH_4 em relação ao tempo.	73
Figura 22	Simulação das concentrações do mecanismo reduzido do CH_4 em relação às iterações.	73
Figura 23	Erro local no decorrer do intervalo de integração do mecanismo do CH_4	74
Figura 24	Fração mássica da combustão de CH_4 em relação ao tempo.	75
Figura 25	Fração mássica da combustão de CH_4 em relação às iterações. . . .	77
Figura 26	Fração molar da combustão de CH_4 em relação ao tempo.	78
Figura 27	Fração molar da combustão de CH_4 em relação às iterações.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Especificações da composição do gás natural segundo a Resolução da ANP nº 16, de 17 de julho de 2008.	20
Tabela 2	Taxas para o mecanismo de combustão do hidrogênio (unidades são mol , cm^3 , s , K e cal/mol).	34
Tabela 3	Taxas para o mecanismo de combustão do monóxido de carbono (unidades são mol , cm^3 , s , K e cal/mol).	37
Tabela 4	Taxas para o mecanismo de combustão do metano (unidades são mol , cm^3 , s , K e cal/mol).	41
Tabela 5	Parâmetros para o método Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios (BUI, 1977).	53
Tabela 6	Concentrações obtidas na integração do mecanismo reduzido para combustão de H_2	65
Tabela 7	Comparação da fração molar obtida neste trabalho com os resultados do Gaseq.	69
Tabela 8	Concentrações obtidas na integração do mecanismo reduzido para combustão de CO	70
Tabela 9	Concentrações obtidas na integração do mecanismo reduzido para combustão de CH_4	76
Tabela 10	Comparação da fração mássica obtida na combustão do CH_4 com os resultados do Gaseq.	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Espécies Químicas

H_2S	Ácido sulfídrico
N_2	Dinitrogênio
CO_2	Dióxido de carbono
H_2	Di-hidrogênio ou hidrogênio molecular
H	Hidrogênio
O_2	Dioxigênio
O	Oxigênio
M	Catalisador
H_2O	Monóxido de di-hidrogênio ou água
OH	Hidroxila
HO_2	Hidroperoxila
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
N	Azoto ou Nitrogênio
NO	Monóxido de nitrogênio
NO_2	Dióxido de nitrogênio ou óxido nítrico
N_2O_2	Dióxido de dinitrogênio
CO	Monóxido de carbono
HCO	Formil
CH_4	Metano
CH_3	Metil ou metila
CH_3O	Metoxilo ou metóxi
CH_2O	Metanal, formol, formaldeído ou aldeído metílico

Caracteres gregos

α_i, γ_i	Parâmetros de Rosenbrock
----------------------	--------------------------

β	Expoente da temperatura
Δt	Intervalo de tempo (s)
ε	Tolerância
κ_i	i -ésimo estágio
μ	Massa reduzida (kg)
ν	Velocidade (m/s)
$\bar{\nu}$	Velocidade média da molécula (m/s)
ρ	Ordem
σ	Diâmetro (m)
ς	Quantidade de estágios
ϕ	Número de espécies
δ	Fator de relaxação
ω_i	Taxa da reação i

Outros símbolos

$[i]$	Concentração molar da espécie i ($kmol/m^3$)
k_j	Coeficiente de taxa da j -ésima reação ($m^3 kmol^{-1} s^{-1}$)
k_{jf}	Coeficiente de taxa de reação de ida
k_{jr}	Coeficiente de taxa de reação de retorno
C	Combustível
Ox	Oxidante
Pr	Produto
V	Volume (m^3)
n	Número de moléculas
Z	Colisões por unidade de tempo
ℓ	Caminho livre médio (m)
k_B	Constante de Boltzmann
T	Temperatura (K)
N_{AV}	Número de Avogadro
\mathcal{P}	Probabilidade de uma colisão levar a uma reação
E_A	Energia de ativação (cal/mol)
p	Fator geométrico ou estérico
A	Fator pré-exponencial ou fator de frequência
R_u	Constante universal dos gases ($atmK^{-1}mol^{-1}$)

J_F	Matriz jacobiana de F
h	Incremento temporal (s)
I	Matriz identidade
c_{ij}, b_i	Coefficientes da tabela de Butcher
a_{ij}, d	Parâmetros de Rosenbrock
L	Polinômio de Laguerre
R	Função racional de aproximação
E	Estimativa de erro local
$y^{*,1}, y^{*,2}$	Variáveis auxiliares para o método de Rosenbrock
m	Massa
s_{ij}	Elemento da i -ésima linha, j -ésima coluna da matriz do método SRS
u	Unidade de massa atômica
X_i	Fração molar da espécie i
n_i	Número de mols da espécie i
n_T	Número de mols da mistura
Y_i	Fração mássica da espécie i
m_i	Massa da espécie i
m_T	Massa total da mistura
MW_i	Massa molecular da espécie i
MW_T	Massa molecular da mistura

Subscritos e sobrescritos

0	Relacionado ao estado inicial
*	Aproximação
i	i -ésima iteração
min	Relacionado ao valor mínimo
$máx$	Relacionado ao valor máximo
ant	Iteração anterior
eq	Relacionado ao valor de equilíbrio
F	Combustível
st	Relacionado ao valor estequiométrico

Setas

\rightarrow	Reação direta
---------------	---------------

⇒ Reações direta e inversa

Siglas

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

FORTRAN IBM Mathematical Formula Translation System

MEBDF Método de Diferenciação Regressiva Modificado Estendido

MATLAB Matrix Laboratory

SRS Sobre-relaxações sucessivas

SUR Sub-relaxação sucessiva

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Objetivos	21
1.2	Organização do trabalho	22
2	CINÉTICA QUÍMICA	23
2.1	Reações globais e elementares	23
2.2	Taxas de reações elementares	25
2.2.1	Reações bimoleculares e teoria da colisão	25
2.2.2	Outros tipos de reações elementares	29
2.3	Taxas de reações para mecanismos multietapas	29
2.4	Aproximação para o estado estacionário	30
2.5	Equilíbrio parcial	32
2.6	Mecanismos de combustão do hidrogênio	33
2.6.1	Mecanismo completo	33
2.6.2	Mecanismo reduzido	35
2.7	Mecanismos de combustão do monóxido de carbono	36
2.7.1	Mecanismo completo	36
2.7.2	Mecanismo reduzido	38
2.8	Mecanismos de combustão do metano	40
2.8.1	Mecanismo completo	40
2.8.2	Mecanismo reduzido	43
3	MÉTODO DE ROSENBROCK	46
3.1	Desenvolvimento do método	46
3.2	Condições de ordem	50
3.3	Estabilidade	51
3.4	Implementação	53
3.5	Verificação do código computacional	57
3.5.1	Modelo cinético de Gear	57
3.5.2	Modelo cinético de Bjurel	59
3.5.3	Modelo cinético de Robertson	61
4	RESULTADOS NUMÉRICOS	64
4.1	Combustão do hidrogênio	64
4.2	Combustão do monóxido de carbono	69
4.3	Combustão do metano	72
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	79

REFERÊNCIAS	82
APÊNDICE A CONCEITOS ELEMENTARES	87
A.1 Rigidez	87
A.2 Métodos iterativos	89
A.3 Conceitos químicos	90
APÊNDICE B PRODUÇÃO CIENTÍFICA	93

1 INTRODUÇÃO

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

O desenvolvimento de computadores cada vez mais potentes permite análises numéricas mais rápidas e precisas. Muitos problemas associados à modelagem de fenômenos físicos resultam em sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDOs) com uma característica especial chamada rigidez (em inglês: *stiffness*), que ocorre, por exemplo, quando as variáveis apresentam diferentes ordens de grandeza.

Para resolver problemas rígidos de valor inicial, métodos numéricos adequados devem ser aplicados de modo que a solução numérica seja estável e convergente a um custo computacional aceitável. Embora o tratamento de problemas rígidos seja bastante frequente, não há uma definição matematicamente precisa que descreva essa característica. Normalmente, são adotados termos mais práticos, com base em experimentos numéricos. CURTISS; HIRSCHFELDER (1952) foram os primeiros a concluir que os problemas rígidos precisam de métodos implícitos porque têm a região de estabilidade necessária. Mais precisamente, esses métodos têm uma região de estabilidade ilimitada que cobre todo o semiplano complexo com parte real negativa ou pelo menos uma parte ilimitada do mesmo.

Mais tarde, SHAMPINE; GEAR (1979) ganharam muita experiência em testes computacionais, oferecendo uma definição: o problema de valor inicial para EDOs é rígido se a matriz jacobiana do sistema tiver pelo menos um autovalor para o qual a parte real é negativa com módulo grande, enquanto a solução na maior parte do intervalo de integração muda lentamente. Essa definição é a que melhor caracteriza a rigidez, explicando que esses problemas apresentam soluções nas quais alguns componentes decrescem muito mais rapidamente do que outros. Há uma seção dedicada à rigidez no Apêndice A.1.

Alguns fenômenos cuja modelagem contém sistemas rígidos são o estudo de vibrações, circuitos elétricos, teoria de controle, entre outros. Neste trabalho, estuda-se o fenômeno da combustão de biocombustíveis, cuja modelagem da cinética química envolvida gera um sistema de EDOs rígidas. A modelagem da cinética química tornou-

se uma ferramenta para a compreensão da combustão, levando ao desenvolvimento de diferentes mecanismos cinéticos. Um mecanismo para a combustão do metano foi proposto por LI; WILLIAMS (1999) envolvendo 125 etapas elementares entre 30 espécies químicas, enquanto o desenvolvido por LEUNG; LINDSTEDT (1995) envolve 451 etapas. Um mecanismo reduzido para chamas de metano/ar foi proposto por PETERS (1992). Este mecanismo contém apenas hidrocarbonetos de cadeia C_1 , e é então esperado ser insuficiente para chamas ricas em metano, já que um mecanismo mais detalhado para a combustão do metano exige um mecanismo adicional para a oxidação do etano (WARNATZ; MAAS; DIBBLE, 2006).

Um mecanismo completo para a combustão do metanol foi proposto por WESTBROOK; DRYER (1980), DOVE; WARNATZ (1983), NORTON; DRYER (1990) e um mecanismo reduzido foi desenvolvido por PACZKO; LEFDAL; PETERS (1988). A cinética química para a combustão do etanol foi estudada por MARINOV (1999), LI; KAZAKOV; DRYER (2004), SAXENA; WILLIAMS (2007), DE BORTOLI; ANDREIS (2012), VAZ; DE BORTOLI (2014) entre outros. A redução do mecanismo do hidrogênio e do monóxido de carbono foi proposta por WANG; ROGG; WILLIAMS (1993), cujas previsões mostraram boa concordância com um mecanismo completo de 67 reações com 12 espécies.

Na modelagem da combustão, previsões boas de temperaturas e espécies principais já não são suficientes; os modelos devem ser capazes de prever espécies intermediárias, radicais e emissões de poluentes (ALIM; MALALASEKERA, 2005). Ainda, estudos sobre biocombustíveis, que diminuem a emissão de poluentes na atmosfera, estão em desenvolvimento e necessitam de aprimoramento para utilização em larga escala.

Em WESTBROOK et al. (2005) observa-se que, como os hidrocarbonetos, os modelos cinéticos para os combustíveis oxigenados têm uma hierarquia lógica, onde o mecanismo cinético do combustível tem frequentemente, como subconjunto, o mesmo mecanismo esquelético de todas as moléculas menores de combustível. Os biocombustíveis mais conhecidos são o metano, o metanol, o etanol e o biodiesel. Na Figura 1 apresenta-se o diagrama da cadeia principal do metano, metanol e etanol.

Neste trabalho estuda-se a combustão do metano, e por consequência, dos sub-mecanismos do monóxido de carbono (também importante na combustão de álcoois, como o metanol e etanol) e do hidrogênio (biocombustível cujas vantagens estão descritas a seguir). Para a compreensão da relevância desse estudo, apresenta-se um panorama histórico que situa a matriz energética atual brasileira e suas possibilidades de expansão.

A combustão ocorre para transformar energia há mais de um milhão de anos em nosso planeta. No início do século XXI, em torno de 90% da energia mundial era proveniente desse processo (WARNATZ; MAAS; DIBBLE, 2006). O dicionário Merriam-

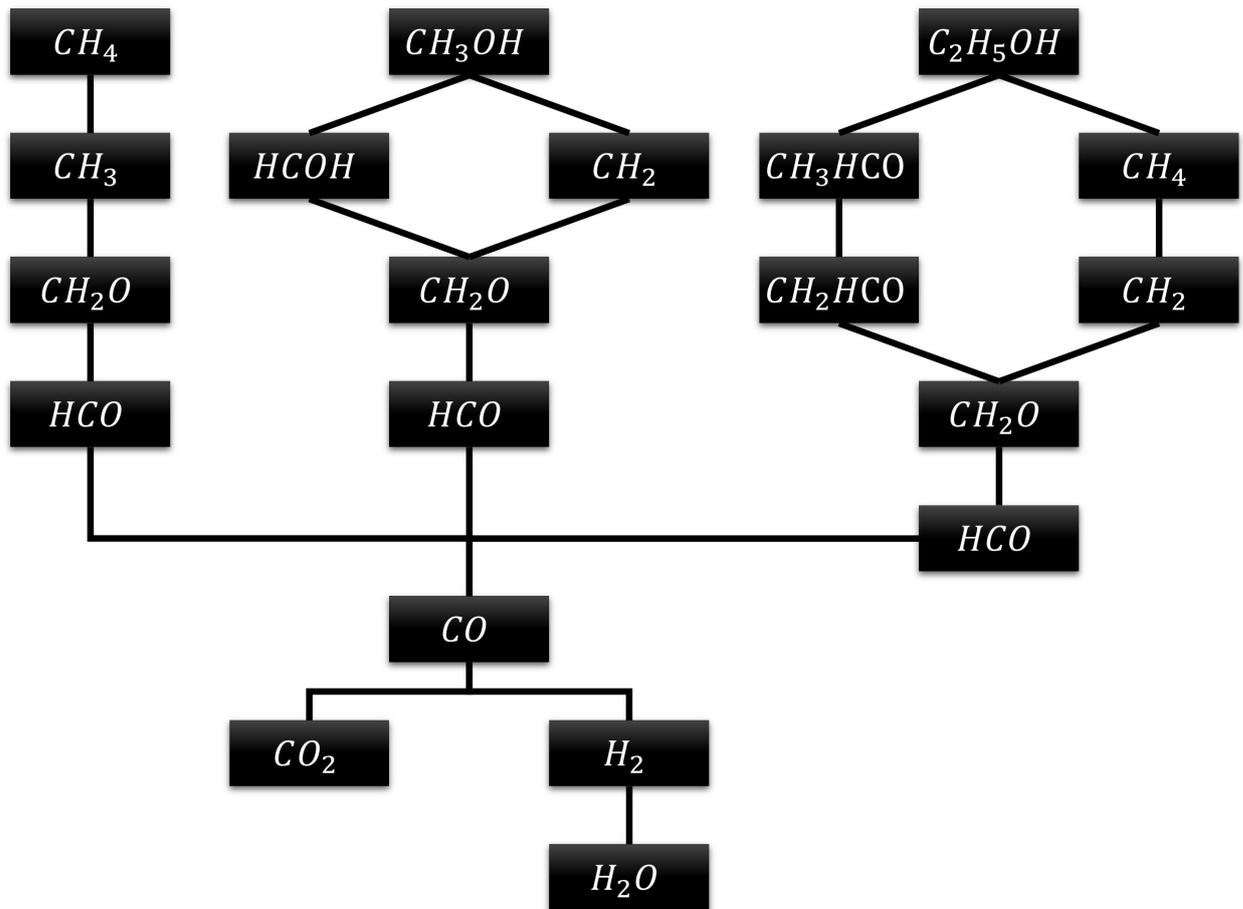


Figura 1: Diagrama da cadeia principal do metano (CH_4), metanol (CH_3OH) e etanol (C_2H_5OH).

Webster fornece a definição de combustão como sendo uma “oxidação rápida que gera calor, ou luz e calor” (traduzido de MERRIAM-WEBSTER (2004)). A partir dessa definição, pode-se verificar o quanto as reações químicas são importantes na combustão. Ainda, enfatiza o motivo desse processo ser essencial: a combustão transforma a energia, estocada nas ligações químicas, em calor que pode ser utilizado de diversas formas como, por exemplo, para gerar energia elétrica.

Até a metade do século XVIII a energia necessária para moer farinha, bombear água ou serrar madeira era fornecida pelos moinhos de vento e água, e a queima de madeira fornecia calor interno. A partir da Revolução Industrial, com o uso do motor a vapor, iniciou-se o uso em larga escala de combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo. Simultaneamente, a iluminação a gás com o gás natural começava a ter ampla utilização. A invenção do motor de combustão interna e sua aplicação em caminhões e automóveis aumentou a procura por gasolina e diesel.

Em contrapartida, a queima dos combustíveis fósseis gera altos índices de poluição atmosférica, originando problemas ambientais como a degradação da camada de ozônio e as alterações climáticas globais. Esses fatores desencadearam

uma preocupação global, que resultou inclusive na aprovação do Acordo de Paris por 195 países em 2015. O Brasil comprometeu-se a reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 37% abaixo dos níveis de 2005, em 2025, com uma contribuição indicativa subsequente de reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 43% abaixo dos níveis de 2005, em 2030 (BRASIL, 2015). Para isso, o país se comprometeu a aumentar a participação de bioenergia sustentável na sua matriz energética para aproximadamente 18% até 2030, restaurar e reflorestar 12 milhões de hectares de florestas, bem como alcançar uma participação estimada de 45% de energias renováveis na composição da matriz energética em 2030.

Dados de 2014, da Administração de Informação de Energia dos Estados Unidos, mostram que a produção de energia primária brasileira naquele ano teve predominância do petróleo (com 65% do total), seguida pelas hidrelétricas (15%), o gás natural (9%), o etanol (6%) e demais fontes renováveis (5%). Ainda há muito o que investir no uso de biocombustíveis como fonte de energia.

Em 2010, a produção mundial de biocombustíveis aumentou 13,8%, impulsionada principalmente pelos Estados Unidos e pelo Brasil (17% e 11,5%, respectivamente). Os biocombustíveis são produzidos a partir de óleos vegetais, açúcares de cana e beterraba, cereais e resíduos orgânicos (da transformação da biomassa) (ANDREIS, 2011). As vantagens dos biocombustíveis são a disponibilidade imediata, menor teor de enxofre e aromáticos, biodegradabilidade e sustentabilidade (DEMIRBAS, 2009).

O metano é o principal constituinte do gás natural e do biogás. O gás natural é um combustível fóssil, uma mistura de hidrocarbonetos que fica em estado gasoso em condições atmosféricas normais e é resultante da decomposição da matéria orgânica fóssil no interior da Terra. A composição do gás natural pode variar muito, já que depende de diferentes fatores como os relativos ao reservatório, processo de produção, condicionamento, processamento e transporte, entre outros. Segundo a Resolução nº16, de 17 de junho de 2008, da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), as especificações para a composição do gás natural nas regiões Centro-Oeste, Sudeste e Sul do país constam na Tabela 1.

Um possível substituto para o gás natural é o biogás. Ambos os combustíveis têm o mesmo processo de formação, por meio da decomposição anaeróbia (ausente de oxigênio) da matéria orgânica. A diferença entre eles é que o gás natural não é formado pela circulação do material orgânico presente na superfície terrestre. Em contrapartida, quando o material orgânico é convertido em biogás, não há liberação adicional de dióxido de carbono, e sim, aproveitamento do potencial de energia que está armazenado na matéria orgânica (KARLSSON, 2014).

De acordo com KARLSSON (2014), o biogás é constituído por uma mistura de metano e dióxido de carbono. Para que haja produção de biogás através de materiais orgânicos são necessários diferentes grupos de microorganismos, que atuam com

Tabela 1: Especificações da composição do gás natural segundo a Resolução da ANP nº 16, de 17 de julho de 2008.

Característica	Unidade	Limite
Metano (mínimo)	% molar	85,0
Etano (máximo)	% molar	12,0
Propano (máximo)	% molar	6,0
Butanos e mais pesados (máximo)	% molar	3,0
Oxigênio (máximo)	% molar	0,5
Inertes (N_2 e CO_2 - máximo)	% molar	6,0
CO_2	% molar	3,0
Enxofre total (máximo)	mg/m^3	70
Gás Sulfídrico (H_2S - máximo)	mg/m^3	10

uma série de fatores, como: pH, temperatura e tipo de substrato, entre outros. Todos esses fatores afetam a composição do biogás produzido.

O metano se forma naturalmente a todo tempo em ambientes com ausência de oxigênio, como por exemplo a partir de pântanos, solos, sedimentos de lagos, rios e mares, assim como no rúmen de ruminantes (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). Segundo KARLSSON (2014) esse biogás bruto é constituído normalmente por um terço de metano, um terço de outros gases (H_2S , O_2 e NH_3) e um terço de CO_2 . O biogás pode passar então por um processo de purificação para gerar o biometano, que consiste em uma dissolução dos gases H_2S e CO_2 por meio de lavagem com água pressurizada ou com outros produtos químicos. Além disso, o tratamento via biodigestão dos substratos elimina agentes patogênicos, o que permite a aplicação do resíduo pós-tratamento no solo para uso como fertilizante.

Segundo dados da Agência Nacional de Energia Elétrica de 2009¹, o aproveitamento de biogás no Brasil ainda é incipiente, com apenas 42MW de capacidade instalada e 20MW em construção. Ao considerar a alta concentração da população em grandes centros urbanos e a relevante produção agropecuária e agroindustrial (e, por consequência, de resíduos e efluentes domésticos, agropecuários e agroindustriais), acredita-se que o atual aproveitamento do biogás no Brasil está muito abaixo de seu potencial.

É importante salientar que ainda existe a possibilidade do uso do hidrogênio molecular como biocombustível. Ele pode ser produzido por diversos métodos químicos, biológicos, bioquímicos e biofotolíticos. Há três tipos de microorganismos que podem produzir o hidrogênio: as cianobactérias, as bactérias anaeróbias e as bactérias fermentativas (ANDREIS, 2011). Ele se mostra como uma alternativa ecológica de combustível automotivo que pode ser usado em motores de combustão interna (DEMIRBAS, 2009). Na busca por substitutos de combustíveis fósseis, o hidrogênio apa-

¹http://www.aneel.gov.br/documents/656835/14876457/Relatorio_Aneel_2009.pdf/2cb9f2f7-8a40-481b-9cff-02d403229edd

rece como um bom candidato, já que pode ser obtido a partir de matérias-primas renováveis e praticamente não emite poluentes para a atmosfera.

Em CHAMOUSIS (2000) mostram-se algumas vantagens e desvantagens para o uso do hidrogênio como combustível de transporte. Como vantagens, pode-se mencionar: tem rendimento elevado em energia (122kJ/g , enquanto a gasolina, por exemplo, tem $40,2\text{kJ/g}$); é produzido a partir de fontes de energia primária; tem alta difusividade; o vapor de água é o principal produto de oxidação; é o elemento químico mais abundante e o combustível mais versátil. No entanto, como principais desvantagens, este combustível tem: baixa densidade, o que exige grandes áreas de armazenamento; não é encontrado livre na natureza; tem baixa energia de ignição (semelhante à gasolina); é altamente explosivo; e tem um preço elevado de produção. Desta forma, o estudo deste combustível e seu comportamento é fundamental para avanços no campo da combustão de hidrocarbonetos e biocombustíveis.

De qualquer forma, os modelos gerados através da cinética química das reações têm difícil resolução quando feitas com mecanismos detalhados, devido à existência de radicais altamente reativos, o que traz rigidez ao sistema de equações. Portanto, é necessário desenvolver mecanismos reduzidos com menos variáveis e moderada rigidez, mantendo boa precisão e o comportamento do mecanismo.

1.1 Objetivos

Objetivo geral:

Estudar um método numérico com propriedades de ordem e estabilidade que permita a simulação de sistemas de equações diferenciais ordinárias com grau de rigidez elevado, de forma a controlar essa característica e obter resultados com menor custo computacional.

Objetivos específicos:

- Aplicar uma estratégia para obter mecanismos cinéticos reduzidos utilizando as hipóteses de estado estacionário e equilíbrio parcial no mecanismo de reação do metano, monóxido de carbono e hidrogênio;
- Verificar os mecanismos reduzidos por meio de uma análise assintótica;
- Apresentar o método de Rosenbrock e sua verificação com os modelos cinéticos de Gear, Bjurel e Robertson, que têm ordem de rigidez crescente;
- Empregar o método numérico nos mecanismos reduzidos.

1.2 Organização do trabalho

Este trabalho divide-se em cinco capítulos. Como já visto, na introdução justifica-se o estudo da combustão. O Capítulo 2 trata dos conceitos de cinética química empregados, tais como as taxas de reações e as hipóteses de estado estacionário e equilíbrio parcial. Os mecanismos completos para combustão do hidrogênio, monóxido de carbono e metano, assim como suas respectivas reduções, são apresentados e é feita uma análise assintótica para verificação de cada mecanismo reduzido. O método de Rosenbrock, seu desenvolvimento, condições de ordem, de estabilidade e sua verificação constam no Capítulo 3. No Capítulo 4, apresentam-se os resultados numéricos obtidos nas simulações dos biocombustíveis. Por fim, as conclusões e as perspectivas para futuros trabalhos são exibidas. No Apêndice A constam alguns conceitos que são utilizados ao decorrer de todo o trabalho. No Apêndice B é apresentada a produção científica resultante da pesquisa realizada no decorrer deste trabalho.

2 CINÉTICA QUÍMICA

Este capítulo é baseado nas seguintes referências: capítulos 6 e 7 de WAR-NATZ; MAAS; DIBBLE (2006), capítulos 4 e 5 de TURNS (2000) e capítulos 2 e 3 de TURÁNYI; TOMLIN (2014). Aqui apresentam-se os conceitos de taxas de reações globais e elementares e aproximações de estado estacionário e equilíbrio parcial, que são aplicados nos mecanismos de combustão no decorrer do capítulo 3.

2.1 Reações globais e elementares

A reação geral de a mols de combustível (C) com b mols de um oxidante (Ox) para formar c mols de produtos de combustão (Pr) pode ser expressa pelo mecanismo de reação global:



A partir de medições experimentais, a taxa à qual o combustível é consumido ou produzido pode ser expressa como

$$\frac{d[C]}{dt} = k_G(T)[C]^n[Ox]^m, \quad (2)$$

em que a notação $[i]$ é usada para denotar a concentração molar ($kmol/m^3$ em unidades SI ou $gmol/cm^3$ em unidades CGS) para as i -ésimas espécies na mistura. A equação (2) determina que a taxa de decaimento da concentração do combustível é proporcional à concentração molar de cada um dos reagentes elevados a uma potência. O sinal negativo na equação, quando adicionado, indica que a concentração do combustível decai em relação ao tempo. A constante de proporcionalidade, k_G , é chamada coeficiente de taxa global, e geralmente não é uma constante, e sim uma função da temperatura. A equação é de n -ésima ordem em relação ao combustível, de m -ésima ordem em relação ao oxidante e de ordem $(n + m)$ para a reação. A ordem da reação em relação a um reagente indica a dependência que existe entre a concentração desse reagente e a velocidade da reação global. Para reações globais, n e m não precisam ser necessariamente inteiros e são obtidos através de dados expe-

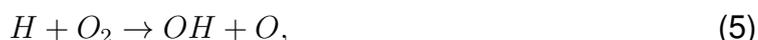
rimentais. Em uma reação elementar, que ocorre em uma única etapa, os expoentes n e m são os coeficientes a e b dos reagentes.

Em geral, uma expressão global da forma da equação (2) suporta apenas um número limitado de valores para temperatura e pressão, e pode depender dos detalhes dos equipamentos utilizados para definir os parâmetros da taxa. A utilização de reações globais pode ser útil para solucionar alguns problemas; no entanto, elas não fornecem suporte para a compreensão do que realmente está acontecendo quimicamente no sistema. Por exemplo, considerar que a moléculas do oxidante colidem simultaneamente com uma única molécula de combustível para formar b moléculas do produto é irreal, já que isso requer a quebra de várias ligações e, subsequentemente, a formação de várias outras ligações. Na realidade, muitos processos sequenciais podem ocorrer envolvendo espécies intermediárias.

Considere a reação global que converte hidrogênio molecular e oxigênio em água:



Para efetuar essa conversão, as seguintes reações elementares são importantes:



entre outras. Considera-se M um catalisador, que tem como propósito diminuir a energia de ativação dessa reação.

Nesse mecanismo parcial para a combustão do hidrogênio, nota-se na equação (4) que no momento em que as moléculas de hidrogênio e oxigênio colidem e reagem, eles não produzem água diretamente, e sim, espécies intermediárias - nesse caso, HO_2 , o radical hidroperóxil e um átomo de hidrogênio, H , outro radical. Radicais (também chamados de radicais livres) são moléculas ou átomos reativos que têm elétrons desemparelhados. Para a formação de HO_2 a partir de H_2 e O_2 , uma ligação é quebrada e outra é formada. Poderia ainda ser considerado que H_2 e O_2 formariam dois radicais hidroxila (OH), porém essa reação é improvável, já que ela requer a quebra de duas ligações e a formação de novas duas.

Então, o átomo de hidrogênio formado na equação (4) reage com O_2 e produz dois novos radicais, OH e O - reação (5). Na reação seguinte (6), o radical hidroxila (OH) reage com a molécula de hidrogênio e forma água.

Um outro exemplo é a reação global entre o óxido nítrico e o oxigênio:



as reações elementares são:



A equação química global, que representa a conversão total, pode ser interpretada como a soma dessas duas reações elementares. Ainda, nesse caso, o N_2O_2 é a espécie intermediária da reação.

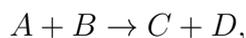
As reações elementares necessárias para descrever uma reação global são chamadas de mecanismo de reação. Os mecanismos podem envolver apenas alguns passos, assim como nas reações elementares, ou várias centenas. Uma área de pesquisa, e um dos objetivos desse trabalho, é de selecionar o número mínimo de reações elementares necessárias para descrever uma reação global específica.

2.2 Taxas de reações elementares

Na fase gasosa, a colisão entre duas moléculas (bimolecular) é muito comum. Já a colisão trimolecular, isto é, entre três moléculas, é pouco provável. Ainda, a colisão entre quatro ou mais moléculas pode ser desconsiderada já que a probabilidade é muito pequena. Sendo assim, nessa seção constrói-se os conceitos de taxas com as reações bimoleculares, seguido pelas taxas de outros tipos de reações, como as unimoleculares e as trimoleculares.

2.2.1 Reações bimoleculares e teoria da colisão

A maioria das reações elementares de interesse maior na combustão são bimoleculares e, considerando que uma reação bimolecular arbitrária, é da forma



isto é, duas espécies colidem e reagem, formando duas espécies diferentes. A taxa na qual cada reação acontece é diretamente proporcional à concentração em $kmol/m^3$ de cada uma das duas espécies reagentes. Assim, a taxa para a espécie arbitrária A é

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]. \quad (8)$$

A maioria das reações elementares bimoleculares são de segunda ordem, sendo de primeira ordem com respeito a cada um dos reagentes. A ordem de uma reação

química é a relação que existe entre a velocidade e as concentrações das espécies reagentes, isto é, a soma dos expoentes das concentrações dos reagentes na equação (8). O coeficiente k da taxa é uma função que depende da temperatura mas, diferentemente do coeficiente global, esse coeficiente tem uma base teórica. As unidades para k são $m^3/skmol$, porém boa parte da literatura sobre química e combustão utiliza o sistema CGS de unidades - cujas unidades-padrão são o centímetro para o comprimento, o grama para a massa e o segundo para o tempo.

Pode-se reescrever a equação (8) a fim de sugerir a dependência do coeficiente k em relação à temperatura. Ainda, conceitos como frequência de colisão, velocidade molecular e livre caminho médio são importantes. Para determinar a frequência de colisão de um par de moléculas, começa-se considerando uma molécula com diâmetro σ viajando a uma velocidade constante ν e colidindo com moléculas idênticas, porém estacionárias: com um caso simplificado. Se a distância percorrida entre as colisões, isto é, o livre caminho médio, é grande, então a molécula em movimento varre um volume cilíndrico no qual colisões são possíveis, igual a $\nu\pi\sigma^2\Delta t$, no intervalo de tempo Δt . Se as moléculas estacionárias estão distribuídas aleatoriamente e têm densidade n/V , sendo n o número de moléculas, o número de colisões da molécula em movimento por unidade de tempo pode ser expresso como:

$$Z \equiv \text{colisões por unidade de tempo} = \left(\frac{n}{V}\right) \nu\pi\sigma^2.$$

Em um gás, todas as moléculas estão em movimento. Ao assumir as distribuições de velocidade de Maxwell para todas as moléculas, a frequência de colisões para moléculas idênticas é

$$Z_c = \sqrt{2} \left(\frac{n}{V}\right) \pi\sigma^2 \bar{\nu}, \quad (9)$$

em que $\bar{\nu}$ é a velocidade média cujos valores dependem da temperatura T , em Kelvin:

$$\bar{\nu}_A \equiv \text{velocidade da molécula } A = \left(\frac{8k_B T}{\pi m_A}\right)^{1/2}.$$

com k_B sendo a constante de Boltzmann ($1,381 \cdot 10^{-23} J/K$) e m_A sendo a massa da espécie A , em quilogramas.

O livre caminho médio é dado por

$$\ell \equiv \frac{1}{\sqrt{2}\pi \left(\frac{n_{tot}}{V}\right) \sigma^2}, \quad (10)$$

em que n_{tot}/V é o número total de moléculas por unidade de volume.

A equação (9) é aplicada para moléculas idênticas. Pode-se estender essa análise para colisões entre moléculas esféricas de diâmetro σ_A e σ_B . Dessa forma, o diâmetro

de colisão se torna $\sigma_A + \sigma_B = 2\sigma_{AB}$. Então, a equação (9) se modifica:

$$Z_c = \sqrt{2} \left(\frac{n_B}{V} \right) \pi \sigma_{AB}^2 \bar{v}_A, \quad (11)$$

que expressa a frequência de colisão entre uma única molécula A com todas as moléculas B . Entretanto, o interesse está na frequência de colisões entre todas as moléculas A e B . Então, o número total de colisões por unidade de volume e unidade de tempo é obtido pela multiplicação da frequência de colisões de uma única molécula A (equação (11)) pelo número de moléculas A por unidade de volume. Assim, tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{Z_{AB}}{V} &= \frac{\text{Número de colisões entre } A \text{ e } B}{\text{Unidade de volume} \cdot \text{Unidade de tempo}} \\ &= (n_A/V)(n_B/V)\pi\sigma_{AB}^2(\bar{v}_A^2 + \bar{v}_B^2)^{1/2} \end{aligned} \quad (12)$$

que pode ser expressa em função da temperatura como:

$$\frac{Z_{AB}}{V} = \left(\frac{n_A}{V} \right) \left(\frac{n_B}{V} \right) \pi \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2}. \quad (13)$$

A equação pode ser simplificada da forma:

$$\frac{Z_{AB}}{V} = \left(\frac{n_A}{V} \right) \left(\frac{n_B}{V} \right) \sigma_{AB}^2 \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right)^{1/2}, \quad (14)$$

em que $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ é a massa reduzida em que m_A e m_B são as massas das espécies A e B , em quilogramas.

Note que a velocidade média é obtida pela troca da massa de uma única molécula pela massa reduzida μ . Para relacionar a equação (14) com o problema de taxas de reação, escreve-se:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \left[\frac{\text{Número de colisões entre moléculas } A \text{ e } B}{\text{Unidade de volume} \times \text{Unidade de tempo}} \right] \cdot \left[\frac{\text{Probabilidade de uma colisão levar a uma reação}}{\text{kmol de } A} \right] \cdot \left[\frac{\text{kmol de } A}{\text{N}^\circ \text{ de moléculas de } A} \right] \quad (15)$$

ou

$$-\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{Z_{AB}}{V} \right) \cdot \mathcal{P} N_{AV}^{-1}, \quad (16)$$

em que N_{AV} é o número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/kmol}$). A probabilidade \mathcal{P} de uma colisão levar a uma reação pode ser expressa como um produto de dois fatores: um fator de energia, $e^{[-E_A/R_u T]}$, que expressa a fração de colisões que ocorre com energia acima do nível necessário para a reação, em que E_A é a energia de

ativação e R_u é a constante universal dos gases; e um fator geométrico ou estérico, p , que leva em consideração a geometria de colisão entre A e B . Pode-se considerar, por exemplo, a reação entre OH e H para formar H_2O . Intuitivamente espera-se que haja uma reação se o átomo de hidrogênio colidir com o lado O da hidroxila, ao invés do H , já que o produto tem ligações do tipo $H - O - H$. No geral, fatores estéricos valem muito menos que um, porém há exceções. Então, a equação (16) torna-se

$$-\frac{d[A]}{dt} = pN_{AV}\sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right]^{1/2} \cdot e^{(-E_A/R_u T)} [A][B], \quad (17)$$

em que as substituições $n_A/V = [A]N_{AV}$ e $n_B/V = [B]N_{AV}$ foram utilizadas. Comparando as equações (8) e (17), pode-se ver que o coeficiente da taxa bimolecular, baseada na teoria das colisões, é

$$k(T) = pN_{AV}\sigma_{AB}^2 \left[\frac{8\pi k_B T}{\mu} \right]^{1/2} \cdot e^{(-E_A/R_u T)}. \quad (18)$$

Infelizmente, a teoria das colisões não fornece meios para determinar a energia de ativação ou o fator estérico. Teorias mais avançadas, que fornecem a estrutura da molécula no processo de quebra e formação de novas ligações, isto é, um complexo ativado, permitem o cálculo de $k_{bimolec}$ a partir de princípios iniciais. Neste trabalho utilizaremos parâmetros empíricos, já que o intervalo de temperatura de interesse não é muito grande. Nessas condições, o coeficiente da taxa bimolecular pode ser expresso pela fórmula de Arrhenius empírica,

$$k(T) = B \cdot e^{(-E_A/R_u T)}, \quad (19)$$

em que B é uma constante denominada fator pré-exponencial ou fator de frequência. Comparando as equações (18) e (19), vê-se que B não é uma constante, e sim que varia com $T^{1/2}$. Os gráficos de Arrhenius de $\log k$ e $1/T$ para dados experimentais são usados para obter os valores da energia de ativação, já que a inclinação desses gráficos é $-E_A/R_u$.

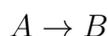
Mesmo que a tabulação de valores experimentais para coeficientes de taxa na forma de Arrhenius seja comum, a prática mais frequente é utilizar a forma com três parâmetros, sendo β o expoente da temperatura:

$$k(T) = AT^\beta \cdot e^{(-E_A/R_u T)}, \quad (20)$$

em que A , β e E_A são três parâmetros empíricos.

2.2.2 Outros tipos de reações elementares

Pode-se ter reações que envolvem somente uma espécie passando por um rearranjo (isomerização ou decomposição) para formar uma ou duas espécies, o que é chamado de reação unimolecular. Como exemplos, tem-se:



ou



Como exemplos de reações unimoleculares, indicam-se algumas dissociações importantes para a combustão, como $O_2 \rightarrow O + O$ e $H_2 \rightarrow H + H$. Reações unimoleculares são de primeira ordem em altas pressões:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{uni}[A],$$

enquanto que, em baixas pressões, a taxa de reação também depende da concentração de quaisquer moléculas catalisadoras M com as quais as espécies reagentes podem colidir. Nesse caso,

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{uni}[A][M].$$

Reações trimoleculares envolvem três espécies reagentes e correspondem ao inverso da reação unimolecular em baixas pressões. A forma geral dessa reação é



Algumas reações de recombinação são exemplos importantes de reações trimoleculares na combustão, como $H + H + M \rightarrow H_2 + M$ e $H + OH + M \rightarrow H_2O + M$. As reações trimoleculares são de terceira ordem e suas taxas podem ser expressas como

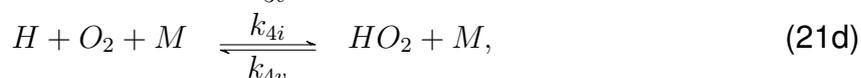
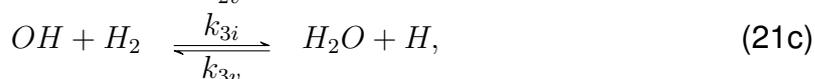
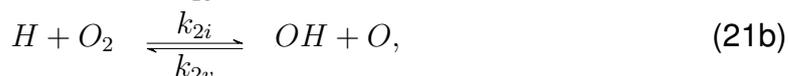
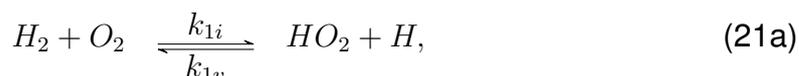
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{tri}[A][B][M].$$

No caso em que A e B são as mesmas espécies, como em $H+H+M$, o fator 2 deve multiplicar o lado direito da equação anterior, já que duas moléculas A desaparecem para formar C .

2.3 Taxas de reações para mecanismos multietapas

Até o momento foi utilizada a ideia de uma sequência de reações elementares que levam reagentes a produtos, que é chamada de mecanismo de reação. Agora que

se sabe como expressar as taxas das reações elementares, expressa-se matematicamente as taxas de produção e consumo de qualquer espécie participante de uma série de etapas elementares. Novamente o exemplo do mecanismo de reação $H_2 - O_2$ é utilizado, que não está completo, mas dado nas equações (21). Utiliza-se o símbolo \rightleftharpoons para indicar as reações de ida e retorno:



⋮

ao considerar k_{ji} e k_{jv} os coeficientes das taxas de reação de ida e retorno, respectivamente, para a j -ésima reação. A taxa de produção de O_2 , por exemplo, é a soma de todas as taxas elementares das reações que produzem O_2 menos a soma de todas as taxas das reações que consomem O_2 , assim:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_{1v}[HO_2][H] + k_{2v}[OH][O] + k_{4v}[HO_2][M] + \dots - k_{1i}[H_2][O_2] - k_{2i}[H][O_2] - k_{4i}[H][O_2][M] - \dots$$

Pode-se escrever expressões similares para cada espécie participante do mecanismo, o que leva a um sistema de equações diferenciais de primeira ordem que descreve a evolução do sistema químico a partir de condições iniciais:

$$\frac{d[X_i](t)}{dt} = f_i([X_1](t), [X_2](t), \dots, [X_n](t)), \quad (22)$$

com

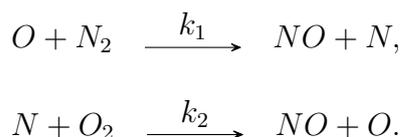
$$[X_i](0) = [X_i]_0.$$

Pode-se resolver numericamente o sistema de equações (22), que normalmente é *stiff* (ou rígido) em sistemas químicos. Mais detalhes sobre sistemas *stiff* constam no Apêndice A.1.

2.4 Aproximação para o estado estacionário

Em muitos sistemas de interesse para a combustão, espécies intermediárias (radicais) altamente reativas são formadas. Simplificações podem ser feitas em alguns

casos aplicando a aproximação para o estado estacionário nesses 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 normalmente acontece quando a reação que forma as espécies intermediárias é lenta enquanto que a reação que as consome é muito rápida. Assim, a concentração do radical é pequena em comparação aos reagentes e produtos. Um exemplo encontra-se a seguir, com interesse no átomo de nitrogênio (N):



A primeira reação é lenta enquanto a segunda é muito rápida. Pode-se escrever a produção de átomos de nitrogênio como

$$\frac{d[N]}{dt} = k_1[O][N_2] - k_2[N][O_2]. \quad (23)$$

Após um transiente rápido permitindo um acúmulo de átomos de nitrogênio à baixa concentração, os dois termos do lado direito da equação (23) se tornam iguais, e $d[N]/dt$ se aproxima de zero. Com $d[N]/dt \rightarrow 0$, a concentração em estado estacionário de N é dada por:

$$0 = k_1[O][N_2] - k_2[N][O_2]$$

ou

$$[N] = \frac{k_1[O][N_2]}{k_2[O_2]}. \quad (24)$$

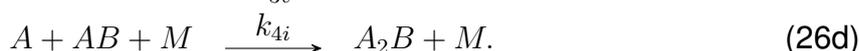
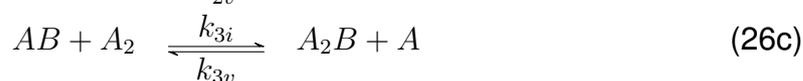
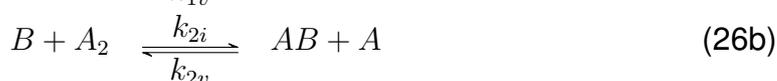
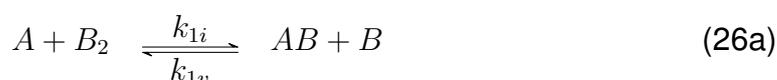
Apesar da aproximação do estado estacionário sugerir que $[N]$ não varia com o tempo, $[N]$ pode mudar à medida que rapidamente se reajusta conforme a equação (24). Para calcular a taxa de variação em relação ao tempo, é necessário fazer a diferenciação da equação (24), ao invés de aplicar a equação (23):

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

É importante salientar que a suposição do estado estacionário se aplica às espécies, e não às reações; normalmente é assumida para espécies intermediárias; é associada às condições em que a concentração das espécies é determinada pelo balanço entre as taxas de produção e consumo; e não significa obrigatoriamente que a concentração é invariante no tempo, ela pode ainda adaptar-se rapidamente a outras mudanças.

2.5 Equilíbrio parcial

Muitos processos de combustão envolvem tanto reações rápidas como lentas, sendo que as reações rápidas são assim tanto nas reações de ida quanto de retorno. Essas reações de maior velocidade são normalmente de propagação ou ramificação de cadeia, enquanto que as reações lentas usualmente são reações de recombinação. Ao tratar as reações rápidas como equilibradas, a cinética química é simplificada já que elimina-se a necessidade de escrever as taxas para as espécies envolvidas. Esse processo é chamado de aproximação por equilíbrio parcial. Pode-se ilustrar essa ideia com o seguinte mecanismo hipotético, sugerido por TURNS (2000):



Nesse mecanismo, as espécies intermediárias são A , B e AB , enquanto que as espécies estáveis são A_2 , B_2 e A_2B . As reações bimoleculares foram agrupadas pelos pares de ida e retorno (por exemplo, k_{1i} e k_{1v}). Supõe-se que as taxas de reação dos três pares de reações bimoleculares são muito maiores que a reação de recombinação k_{4i} . A seguir, assume-se que as taxas de reações de ida e retorno de cada par são iguais, isto é:

$$k_{1i}[A][B_2] = k_{1v}[AB][B], \quad (27a)$$

$$k_{2i}[B][A_2] = k_{2v}[AB][A], \quad (27b)$$

$$k_{3i}[AB][A_2] = k_{3v}[A_2B][A], \quad (27c)$$

ou ainda,

$$\frac{[AB][B]}{[A][B_2]} = k_1, \quad (28a)$$

$$\frac{[AB][A]}{[B][A_2]} = k_2, \quad (28b)$$

$$\frac{[A_2B][A]}{[AB][A_2]} = k_3. \quad (28c)$$

Ao resolver simultaneamente as equações (28), pode-se expressar as espécies A , B e AB em termos das espécies estáveis A_2 , B_2 e A_2B , o que elimina a necessidade

das taxas para as espécies radicais:

$$[A] = k_3 (k_1 k_2 [B_2])^{1/2} \frac{[A_2]^{3/2}}{[A_2 B]}, \quad (29a)$$

$$[B] = k_3 k_1 \frac{[A_2][B_2]}{[A_2 B]}, \quad (29b)$$

$$[AB] = (k_1 k_2 [A_2][B_2])^{1/2}. \quad (29c)$$

Sabendo as concentrações através das equações (29), pode-se calcular a taxa de formação de produto calculada a partir da reação trimolecular:

$$\frac{d[A_2 B]}{dt} = k_4 [A][AB][M]. \quad (30)$$

Para integrar a equação (30), $[A_2]$ e $[B_2]$ devem ser conhecidas ou calculadas a partir da integração de expressões similares.

A aproximação pelo equilíbrio parcial aplica-se a reações específicas (e não espécies); não exige equilíbrio químico do sistema completo; é normalmente associada com reações rápidas sem fontes rápidas das espécies envolvidas.

Nota-se que o resultado de assumir tanto o equilíbrio parcial quanto a aproximação de estado estacionário é similar: uma concentração é determinada por uma equação algébrica ao invés da integração de uma equação diferencial ordinária. Porém, há diferenças entre as duas aproximações. Enquanto a aproximação pelo equilíbrio parcial força uma reação – ou um conjunto de reações – a serem equilibradas, a aproximação de estado estacionário força a taxa de produção de uma ou mais espécies a ser zero.

2.6 Mecanismos de combustão do hidrogênio

Nesta seção, o mecanismo completo de combustão do hidrogênio é apresentado e em seguida aplica-se uma estratégia para redução do mecanismo utilizando os conceitos expostos nas seções anteriores, com o objetivo de reduzir a rigidez do sistema de equações diferenciais ordinárias oriundo da modelagem do mecanismo.

2.6.1 Mecanismo completo

O mecanismo de reação completo para as reações de combustão do hidrogênio, incluindo os três parâmetros empíricos A , β e E_A e considerando M um catalisador, segundo MARINOV (1999) é fornecido pela Tabela 2. Os parâmetros A , β e E_A foram obtidos considerando a temperatura $T = 800K$.

As equações de balanço para o mecanismo completo, usando o operador $\omega_i =$

Tabela 2: Taxas para o mecanismo de combustão do hidrogênio (unidades são mol, cm^3, s, K e cal/mol).

Reação	A	β	E_A
1. $OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$2,14 \cdot 10^8$	1,52	3449
1b. $H + H_2O \rightarrow OH + H_2$	$5,09 \cdot 10^9$	1,30	18588
2. $O + OH \rightarrow O_2 + H$	$2,02 \cdot 10^{14}$	-0,40	0
3. $O + H_2 \rightarrow OH + H$	$5,06 \cdot 10^4$	2,67	6290
4. $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$4,52 \cdot 10^{13}$	0,00	0
5. $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$2,13 \cdot 10^{28}$	-4,83	3500
6. $H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$1,50 \cdot 10^{14}$	0,00	1000
7. $H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$6,63 \cdot 10^{13}$	0,00	2126
8. $H + HO_2 \rightarrow O + H_2O$	$3,01 \cdot 10^{13}$	0,00	1721
9. $O + HO_2 \rightarrow O_2 + OH$	$3,25 \cdot 10^{13}$	0,00	0
10. $2OH \rightarrow O + H_2O$	$3,57 \cdot 10^4$	2,40	-2112
11. $H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$1,00 \cdot 10^{18}$	-1,00	0
12. $H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	$2,21 \cdot 10^{22}$	-2,00	0
13. $H + O + M \rightarrow OH + M$	$4,71 \cdot 10^{18}$	-1,00	0
14. $O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$1,89 \cdot 10^{13}$	0,00	-1788
15. $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$4,20 \cdot 10^{14}$	0,00	11982
16. $OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$1,24 \cdot 10^{14}$	-0,37	0
17. $H_2O_2 + H \rightarrow HO_2 + H_2$	$1,98 \cdot 10^6$	2,00	2435
18. $H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O$	$3,07 \cdot 10^{13}$	0,00	4217
19. $H_2O_2 + O \rightarrow OH + HO_2$	$9,55 \cdot 10^6$	2,00	3970
20. $H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	$2,40 \cdot 10^0$	4,04	-2162

$k_i[A][B]$ para a reação i definida por $A + B \rightarrow C + D$, são:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -\omega_1 + \omega_{1b} - \omega_3 + \omega_7 + \omega_{11} + \omega_{17}, \quad (31a)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = +\omega_1 - \omega_{1b} + \omega_2 + \omega_3 - \omega_4 - \omega_6 - \omega_7 - \omega_8 - 2\omega_{11} - \omega_{12} - \omega_{13} - \omega_{17} - \omega_{18}, \quad (31b)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = +\omega_2 - \omega_4 + \omega_5 + \omega_7 + \omega_9 + \omega_{14} + \omega_{15}, \quad (31c)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = -\omega_2 - \omega_3 + \omega_8 - \omega_9 + \omega_{10} - \omega_{13} - 2\omega_{14} - \omega_{19}, \quad (31d)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = +\omega_1 - \omega_{1b} + \omega_5 + \omega_8 + \omega_{10} + \omega_{12} + \omega_{18} + \omega_{20}, \quad (31e)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[OH]}{dt} = & -\omega_1 + \omega_{1b} - \omega_2 + \omega_3 - \omega_5 + 2\omega_6 + \omega_9 - 2\omega_{10} - \omega_{12} + \omega_{13} - 2\omega_{16} + \omega_{18} \\ & + \omega_{19} - \omega_{20}, \end{aligned} \quad (31f)$$

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = +\omega_4 - \omega_5 - \omega_6 - \omega_7 - \omega_8 - \omega_9 - 2\omega_{15} + \omega_{17} + \omega_{19} + \omega_{20}, \quad (31g)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = +\omega_{15} + \omega_{16} - \omega_{17} - \omega_{18} - \omega_{19} - \omega_{20}. \quad (31h)$$

2.6.2 Mecanismo reduzido

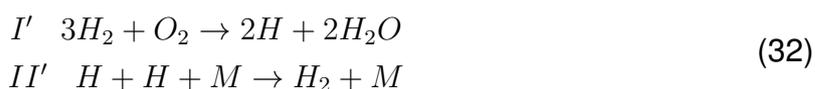
Os mecanismos de reação para a combustão são ferramentas importantes ao considerar-se avanços na eficiência de combustíveis e biocombustíveis. Em uma área de estudo em ascensão, em que os modelos computacionais têm códigos que se tornam mais complexos a cada avanço, encontrar simplificações que facilitam a análise e reduzem o gasto computacional é essencial.

A estratégia proposta para a redução do mecanismo é:

1. Estimar a ordem de magnitude da taxa das reações.
2. Definir a cadeia principal.
3. Aplicar as hipóteses de estado estacionário e equilíbrio parcial.
4. Justificar as hipóteses por uma análise assintótica.

Em um sistema homogêneo, a hipótese de estado estacionário é válida para as espécies intermediárias que são produzidas por reações lentas e consumidas por reações rápidas, o que faz com que suas concentrações permaneçam pequenas (TURNS, 2000). Segundo PETERS (1988), a hipótese do equilíbrio parcial é justificada quando as velocidades das reações de ida e retorno são muito maiores do que as outras velocidades específicas do mecanismo.

As etapas 1 e 2 do mecanismo acima já foram definidas quando o mecanismo completo foi analisado e apresentado na Tabela 2. Ao aplicar a hipótese do equilíbrio parcial para as reações de ida e retorno com alta velocidade, restam as reações 1, 3, 11, 12, 13 e 14. Considerando a hipótese de estado estacionário para a espécie OH , chega-se a um mecanismo de duas etapas, envolvendo quatro espécies:



O mecanismo (32) pode ser justificado por uma análise assintótica. Neste caso, utiliza-se o termo análise assintótica pois busca-se encontrar o número mínimo de reações que descreva um mecanismo detalhado fornecido. Mais detalhes sobre análise assintótica na combustão podem ser vistos no trabalho de WILLIAMS (1965). Considerando as equações de balanço do mecanismo completo (equações (31)), ao assumir a hipótese do estado estacionário para as espécies O , OH , HO_2 e H_2O_2 , as derivadas zeram, o que leva a quatro equações entre os operadores ω_i . Da equação proveniente da espécie O , pode-se isolar ω_{13} :

$$\omega_{13} = -\omega_2 - \omega_3 + \omega_8 - \omega_9 + \omega_{10} - 2\omega_{14} - \omega_{19}, \quad (33)$$

e da equação relativa à espécie H_2O_2 isola-se ω_{20} ,

$$\omega_{20} = +\omega_{15} + \omega_{16} - \omega_{17} - \omega_{18} - \omega_{19}. \quad (34)$$

Isolando ω_6 e substituindo a expressão para ω_{20} na equação referente à espécie HO_2 , tem-se:

$$\omega_6 = +\omega_4 - \omega_5 - \omega_7 - \omega_8 - \omega_9 - \omega_{15} + \omega_{16} - \omega_{18}, \quad (35)$$

e por fim, na equação proveniente da hidroxila (OH), pode-se isolar ω_{12} e substituir as expressões acima para ω_6 , ω_{13} e ω_{20} ,

$$\omega_{12} = -\omega_1 + \omega_{1b} - 2\omega_2 + 2\omega_4 - 3\omega_5 - 2\omega_7 - \omega_8 - 2\omega_9 - \omega_{10} - 2\omega_{14} - 3\omega_{15} - \omega_{16} + \omega_{17} + \omega_{19}. \quad (36)$$

Tomando as taxas $\omega_{I'}$ e $\omega_{II'}$ iguais a

$$\omega_{I'} = -\omega_2 + \omega_4 - \omega_5 - \omega_7 - \omega_9 - \omega_{14} - \omega_{15}, \quad (37a)$$

$$\omega_{II'} = -\omega_1 + \omega_{1b} - 3\omega_2 - \omega_3 + 3\omega_4 - 3\omega_5 - 2\omega_7 - 3\omega_9 + \omega_{11} - 3\omega_{14} - 3\omega_{15} + \omega_{17}, \quad (37b)$$

obtém-se as seguintes combinações lineares:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -3\omega_{I'} + \omega_{II'}, \quad (38a)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = 2\omega_{I'} - 2\omega_{II'}, \quad (38b)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\omega_{I'}, \quad (38c)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = 2\omega_{I'}. \quad (38d)$$

A estequiometria das equações de balanço em (38) correspondem ao mecanismo global com duas etapas para o hidrogênio (equações (32)). Assim, foi apresentada uma simplificação de um mecanismo completo com vinte e uma reações e oito espécies para um mecanismo reduzido com duas reações e quatro espécies.

2.7 Mecanismos de combustão do monóxido de carbono

Nesta seção, o mecanismo completo de combustão do monóxido de carbono é apresentado e em seguida aplica-se a mesma estratégia utilizada para o mecanismo completo do hidrogênio, com o objetivo de reduzir a rigidez do sistema de equações diferenciais ordinárias oriundo da modelagem do mecanismo.

2.7.1 Mecanismo completo

WANG; ROGG; WILLIAMS (1993) apresentaram um mecanismo reduzido para o monóxido de carbono com três etapas que mostrou boa concordância com um mecanismo completo de 67 etapas elementares envolvendo 12 espécies. Neste trabalho, reproduz-se o mecanismo reduzido obtido por WANG; ROGG; WILLIAMS (1993) a

partir de um mecanismo completo diferente, apresentado por MARINOV (1999) e exibido a seguir na Tabela 3.

Para a combustão do monóxido de carbono, submecanismo importante na combustão de biocombustíveis com moléculas maiores, é necessário considerar as reações 1 a 20 (submecanismo de combustão do hidrogênio), 111 a 114 (consumo de HCO) e 126 (consumo de CO), apresentadas por MARINOV (1999) e exibidas na Tabela 3. Os parâmetros A , β e E_A foram obtidos considerando a temperatura $T = 800K$.

Tabela 3: Taxas para o mecanismo de combustão do monóxido de carbono (unidades são mol, cm^3, s, K e cal/mol).

Reação	A	β	E_A
1. $OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	$2,14 \cdot 10^8$	1,52	3449
1b. $H + H_2O \rightarrow OH + H_2$	$5,09 \cdot 10^9$	1,30	18588
2. $O + OH \rightarrow O_2 + H$	$2,02 \cdot 10^{14}$	-0,40	0
3. $O + H_2 \rightarrow OH + H$	$5,06 \cdot 10^4$	2,67	6290
4. $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$4,52 \cdot 10^{13}$	0,00	0
5. $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$2,13 \cdot 10^{28}$	-4,83	3500
6. $H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$1,50 \cdot 10^{14}$	0,00	1000
7. $H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$6,63 \cdot 10^{13}$	0,00	2126
8. $H + HO_2 \rightarrow O + H_2O$	$3,01 \cdot 10^{13}$	0,00	1721
9. $O + HO_2 \rightarrow O_2 + OH$	$3,25 \cdot 10^{13}$	0,00	0
10. $2OH \rightarrow O + H_2O$	$3,57 \cdot 10^4$	2,40	-2112
11. $H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$1,00 \cdot 10^{18}$	-1,00	0
12. $H + OH + M \rightarrow H_2O + M$	$2,21 \cdot 10^{22}$	-2,00	0
13. $H + O + M \rightarrow OH + M$	$4,71 \cdot 10^{18}$	-1,00	0
14. $O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$1,89 \cdot 10^{13}$	0,00	-1788
15. $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$4,20 \cdot 10^{14}$	0,00	11982
16. $OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$1,24 \cdot 10^{14}$	-0,37	0
17. $H_2O_2 + H \rightarrow HO_2 + H_2$	$1,98 \cdot 10^6$	2,00	2435
18. $H_2O_2 + H \rightarrow OH + H_2O$	$3,07 \cdot 10^{13}$	0,00	4217
19. $H_2O_2 + O \rightarrow OH + HO_2$	$9,55 \cdot 10^6$	2,00	3970
20. $H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	$2,40 \cdot 10^0$	4,04	-2162
111. $HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$	$7,58 \cdot 10^{12}$	0,00	410
112. $HCO + M \rightarrow H + CO + M$	$1,86 \cdot 10^{17}$	-1,00	17000
113. $HCO + OH \rightarrow H_2O + CO$	$1,00 \cdot 10^{14}$	0,00	0
114. $HCO + H \rightarrow CO + H_2$	$1,19 \cdot 10^{13}$	0,25	0
126. $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$9,42 \cdot 10^3$	2,25	-2351

As equações de balanço para o mecanismo completo do monóxido de carbono, usando o operador $\omega_i = k_i[A][B]$ para a reação i definida por $A + B \rightarrow C + D$, são:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -\omega_1 + \omega_{1b} - \omega_3 + \omega_7 + \omega_{11} + \omega_{17} + \omega_{114}, \quad (39a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} = & +\omega_1 - \omega_{1b} + \omega_2 + \omega_3 - \omega_4 - \omega_6 - \omega_7 - \omega_8 - 2\omega_{11} - \omega_{12} - \omega_{13} - \omega_{17} \\ & - \omega_{18} + \omega_{112} - \omega_{114} + \omega_{126}, \end{aligned} \quad (39b)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = +\omega_2 - \omega_4 + \omega_5 + \omega_7 + \omega_9 + \omega_{14} + \omega_{15} - \omega_{111}, \quad (39c)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = -\omega_2 - \omega_3 + \omega_8 - \omega_9 + \omega_{10} - \omega_{13} - 2\omega_{14} - \omega_{19}, \quad (39d)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = +\omega_1 - \omega_{1b} + \omega_5 + \omega_8 + \omega_{10} + \omega_{12} + \omega_{18} + \omega_{20} + \omega_{113}, \quad (39e)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[OH]}{dt} = & -\omega_1 + \omega_{1b} - \omega_2 + \omega_3 - \omega_5 + 2\omega_6 + \omega_9 - 2\omega_{10} - \omega_{12} + \omega_{13} - 2\omega_{16} \\ & + \omega_{18} + \omega_{19} - \omega_{20} - \omega_{113} - \omega_{126}, \end{aligned} \quad (39f)$$

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = +\omega_4 - \omega_5 - \omega_6 - \omega_7 - \omega_8 - \omega_9 - 2\omega_{15} + \omega_{17} + \omega_{19} + \omega_{20} + \omega_{111}, \quad (39g)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = +\omega_{15} + \omega_{16} - \omega_{17} - \omega_{18} - \omega_{19} - \omega_{20}, \quad (39h)$$

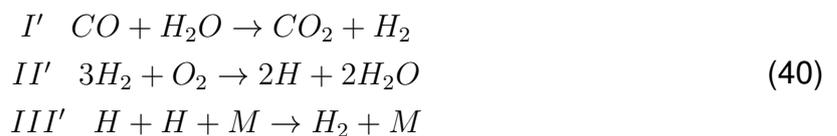
$$\frac{d[CO]}{dt} = +\omega_{111} + \omega_{112} + \omega_{113} + \omega_{114} - \omega_{126}, \quad (39i)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = +\omega_{126}, \quad (39j)$$

$$\frac{d[HCO]}{dt} = -\omega_{111} - \omega_{112} - \omega_{113} - \omega_{114}. \quad (39k)$$

2.7.2 Mecanismo reduzido

Ao aplicar a hipótese de equilíbrio parcial para as reações de ida e retorno com alta velocidade, restam as reações 1, 3, 11, 12, 13, 14 e 126. Considerando a hipótese de estado estacionário para a espécie OH , chega-se a um mecanismo de três etapas, envolvendo seis espécies:



O mecanismo (40) pode ser justificado por uma análise assintótica. Ao assumir a hipótese de estado estacionário para as espécies O , OH , HO_2 , H_2O_2 e HCO , as derivadas zeram, o que leva a cinco equações entre os operadores ω_i . Da equação proveniente da espécie O , pode-se isolar ω_{13} :

$$\omega_{13} = -\omega_2 - \omega_3 + \omega_8 - \omega_9 + \omega_{10} - 2\omega_{14} - \omega_{19}, \quad (41)$$

e da equação relativa à espécie H_2O_2 isola-se ω_{20} ,

$$\omega_{20} = +\omega_{15} + \omega_{16} - \omega_{17} - \omega_{18} - \omega_{19}. \quad (42)$$

Isolando ω_6 e substituindo a expressão para ω_{20} na equação referente à espécie HO_2 , tem-se:

$$\omega_6 = +\omega_4 - \omega_5 - \omega_7 - \omega_8 - \omega_9 - \omega_{15} + \omega_{16} - \omega_{18} + \omega_{111}, \quad (43)$$

e então, na equação proveniente da hidroxila (OH), pode-se isolar ω_{12} e substituir as expressões acima para ω_6 , ω_{13} e ω_{20} ,

$$\begin{aligned} \omega_{12} = & -\omega_1 + \omega_{1b} - 2\omega_2 + 2\omega_4 - 3\omega_5 - 2\omega_7 - \omega_8 - 2\omega_9 - \omega_{10} - 2\omega_{14} - 3\omega_{15} \\ & - \omega_{16} + \omega_{17} + \omega_{19} + 2\omega_{111} - \omega_{126}. \end{aligned} \quad (44)$$

Por fim, isola-se ω_{113} na equação relacionada ao HCO :

$$\omega_{113} = -\omega_{111} - \omega_{112} - \omega_{114}. \quad (45)$$

Tornando as taxas $\omega_{I'}$, $\omega_{II'}$ e $\omega_{III'}$ iguais a

$$\omega_{I'} = \omega_{126}, \quad (46a)$$

$$\omega_{II'} = -\omega_2 + \omega_4 - \omega_5 - \omega_7 - \omega_9 - \omega_{14} - \omega_{15} + \omega_{111}, \quad (46b)$$

$$\begin{aligned} \omega_{III'} = & -\omega_1 + \omega_{1b} - 3\omega_2 - \omega_3 + 3\omega_4 - 3\omega_5 - 2\omega_7 - 3\omega_9 + \omega_{11} - 3\omega_{14} \\ & - 3\omega_{15} + \omega_{17} + 3\omega_{111} + \omega_{114} - \omega_{126}, \end{aligned} \quad (46c)$$

obtem-se as seguintes combinações lineares:

$$\frac{d[H_2]}{dt} = +\omega_{I'} - 3\omega_{II'} + \omega_{III'}, \quad (47a)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = 2\omega_{II'} - 2\omega_{III'}, \quad (47b)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\omega_{II'}, \quad (47c)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\omega_{I'} + 2\omega_{II'}, \quad (47d)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = -\omega_{I'}, \quad (47e)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = +\omega_{I'}. \quad (47f)$$

A estequiometria dessas equações de balanço corresponde ao mecanismo global de três etapas para o monóxido de carbono (I' , II' e III'), que inclui o mecanismo de duas etapas para o hidrogênio (II' e III'). Sendo assim, o mecanismo esqueleto

composto por 26 reações e 11 espécies é reduzido para um mecanismo reduzido com 3 reações e 6 espécies.

2.8 Mecanismos de combustão do metano

Nesta seção, o mecanismo completo de combustão do metano é apresentado e em seguida aplica-se a mesma estratégia utilizada nos mecanismos completos anteriores, com o objetivo de reduzir a rigidez do sistema de equações diferenciais ordinárias oriundo da modelagem do mecanismo.

2.8.1 Mecanismo completo

Para a combustão do metano, biocombustível importante e principal constituinte do gás natural, é necessário considerar as reações 1 a 25, além de algumas reações inversas, o que totaliza 35 reações. Esse mecanismo foi apresentado por PETERS (1992) e é exibido na Tabela 4.

Tabela 4: Taxas para o mecanismo de combustão do metano (unidades são mol, cm^3, s, K e cal/mol).

Reação	A	β	E_A
1f. $H + O_2 \rightarrow O + OH$	$2,000 \cdot 10^{14}$	0,00	16800
1b. $O + OH \rightarrow O_2 + H$	$1,575 \cdot 10^{13}$	0,00	690
2f. $O + H_2 \rightarrow OH + H$	$1,800 \cdot 10^{10}$	1,00	8826
2b. $OH + H \rightarrow O + H_2$	$8,000 \cdot 10^9$	1,00	6760
3f. $H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$1,170 \cdot 10^9$	1,30	3626
3b. $H_2O + H \rightarrow H_2 + OH$	$5,090 \cdot 10^9$	1,30	18588
4f. $OH + OH \rightarrow H_2O + O$	$6,000 \cdot 10^8$	1,30	0
4b. $H_2O + O \rightarrow OH + OH$	$5,900 \cdot 10^9$	1,30	17029
5. $H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$	$2,300 \cdot 10^{18}$	-0,80	0
6. $H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$1,500 \cdot 10^{14}$	0,00	1004
7. $H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$2,500 \cdot 10^{13}$	0,00	700
8. $OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$2,000 \cdot 10^{13}$	0,00	1000
9f. $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$	$1,510 \cdot 10^7$	1,30	-758
9b. $CO_2 + H \rightarrow CO + OH$	$1,570 \cdot 10^9$	1,30	22337
10f. $CH_4 + M \rightarrow CH_3 + H + M$	$6,300 \cdot 10^{14}$	0,00	104000
10b. $CH_3 + H + M \rightarrow CH_4 + M$	$5,200 \cdot 10^{12}$	0,00	-1310
11f. $CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	$2,200 \cdot 10^4$	3,00	8750
11b. $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$	$9,570 \cdot 10^2$	3,00	8750
12f. $CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$1,600 \cdot 10^6$	2,10	2460
12b. $CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + OH$	$3,020 \cdot 10^5$	2,10	17422
13. $CH_3 + O \rightarrow CH_2O + H$	$6,800 \cdot 10^{13}$	0,00	0
14. $CH_2O + H \rightarrow HCO + H_2$	$2,500 \cdot 10^{13}$	0,00	3991
15. $CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$	$3,000 \cdot 10^{13}$	0,00	1195
16. $HCO + H \rightarrow CO + H_2$	$4,000 \cdot 10^{13}$	0,00	0
17. $HCO + M \rightarrow CO + H + M$	$1,600 \cdot 10^{14}$	0,00	14700
18. $CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O + O$	$7,000 \cdot 10^{12}$	0,00	25652
19. $CH_3O + H \rightarrow CH_2O + H_2$	$2,000 \cdot 10^{13}$	0,00	0
20. $CH_3O + M \rightarrow CH_2O + H + M$	$2,400 \cdot 10^{13}$	0,00	28812
21. $HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2,000 \cdot 10^{12}$	0,00	0
22f. $H_2O_2 + M \rightarrow OH + OH + M$	$1,300 \cdot 10^{17}$	0,00	45500
22b. $OH + OH + M \rightarrow H_2O_2 + M$	$9,860 \cdot 10^{14}$	0,00	-5070
23f. $H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$	$1,000 \cdot 10^{13}$	0,00	1800
23b. $H_2O + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + OH$	$2,860 \cdot 10^{13}$	0,00	32790
24. $OH + H + M \rightarrow H_2O + M$	$2,200 \cdot 10^{22}$	-2,00	0
25. $H + H + M \rightarrow H_2 + M$	$1,800 \cdot 10^{18}$	-1,00	0

As equações de balanço para o mecanismo completo do metano, usando o operador $\omega_i = k_i[A][B]$ para a reação i definida por $A + B \rightarrow C + D$, são apresentadas nas equações (48).

$$\frac{d[H_2]}{dt} = -\omega_2 - \omega_3 + \omega_7 + \omega_{11} + \omega_{14} + \omega_{16} + \omega_{19} + \omega_{25}, \quad (48a)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[H]}{dt} &= -\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \omega_5 - \omega_6 - \omega_7 + \omega_9 + \omega_{10} - \omega_{11} \\ &\quad + \omega_{13} - \omega_{14} - \omega_{16} + \omega_{17} - \omega_{19} + \omega_{20} - \omega_{24} - 2\omega_{25}, \end{aligned} \quad (48b)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\omega_1 - \omega_5 + \omega_7 + \omega_8 - \omega_{18} + \omega_{21}, \quad (48c)$$

$$\frac{d[O]}{dt} = +\omega_1 - \omega_2 + \omega_4 - \omega_{13} + \omega_{18}, \quad (48d)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = +\omega_3 + \omega_4 + \omega_8 + \omega_{12} + \omega_{15} + \omega_{23} + \omega_{24}, \quad (48e)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[OH]}{dt} &= +\omega_1 + \omega_2 - \omega_3 - 2\omega_4 + 2\omega_6 - \omega_8 - \omega_9 - \omega_{12} - \omega_{15} \\ &\quad + 2\omega_{22} - \omega_{23} - \omega_{24}, \end{aligned} \quad (48f)$$

$$\frac{d[HO_2]}{dt} = +\omega_5 - \omega_6 - \omega_7 - \omega_8 - 2\omega_{21} + \omega_{23}, \quad (48g)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = +\omega_{21} - \omega_{22} - \omega_{23}, \quad (48h)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = -\omega_9 + \omega_{16} + \omega_{17}, \quad (48i)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = +\omega_9, \quad (48j)$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -\omega_{10} - \omega_{11} - \omega_{12}, \quad (48k)$$

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = +\omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12} - \omega_{13} - \omega_{18}, \quad (48l)$$

$$\frac{d[CH_3O]}{dt} = +\omega_{18} - \omega_{19} - \omega_{20}, \quad (48m)$$

$$\frac{d[CH_2O]}{dt} = +\omega_{13} - \omega_{14} - \omega_{15} + \omega_{19} + \omega_{20}, \quad (48n)$$

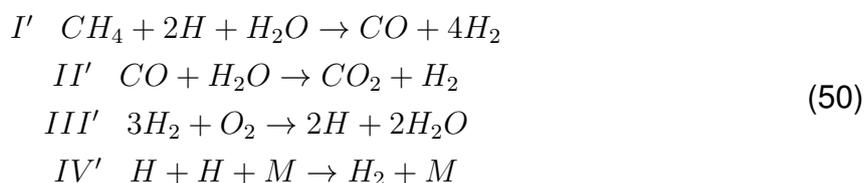
$$\frac{d[HCO]}{dt} = +\omega_{14} + \omega_{15} - \omega_{16} - \omega_{17}. \quad (48o)$$

Note que

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= \omega_{1f} - \omega_{1b}, \\
 \omega_3 &= \omega_{3f} - \omega_{3b}, \\
 \omega_4 &= \omega_{4f} - \omega_{4b}, \\
 \omega_9 &= \omega_{9f} - \omega_{9b}, \\
 \omega_{10} &= \omega_{10f} - \omega_{10b}, \\
 \omega_{11} &= \omega_{11f} - \omega_{11b}, \\
 \omega_{12} &= \omega_{12f} - \omega_{12b}, \\
 \omega_{23} &= \omega_{23f} - \omega_{23b}.
 \end{aligned} \tag{49}$$

2.8.2 Mecanismo reduzido

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



O mecanismo (61) pode ser justificado por uma análise assintótica. Assume-se o estado estacionário para as espécies O , OH , HO_2 , H_2O_2 , CH_3 , CH_3O , CH_2O e HCO , as derivadas zeram, o que leva a oito equações entre os operadores ω_i . Da equação proveniente da espécie HO_2 , pode-se isolar ω_7 :

$$\omega_7 = +\omega_5 - \omega_6 - \omega_8 - 2\omega_{21} + \omega_{23}, \tag{51}$$

e da equação relativa à espécie H_2O_2 isola-se ω_{22} ,

$$\omega_{22} = +\omega_{21} - \omega_{23}. \tag{52}$$

Ao isolar ω_{13} na equação da espécie CH_3 , tem-se:

$$\omega_{13} = +\omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12} - \omega_{18}. \tag{53}$$

Da equação de CH_3O , tem-se:

$$\omega_{19} = +\omega_{18} - \omega_{20}. \quad (54)$$

Isolando ω_2 e substituindo a expressão para ω_{13} na equação referente à espécie O , tem-se:

$$\omega_2 = +\omega_1 + \omega_4 - \omega_{10} - \omega_{11} - \omega_{12} + 2\omega_{18}, \quad (55)$$

e então, na equação proveniente de CH_2O , pode-se isolar ω_{15} e substituir as expressões acima para ω_{13} e ω_{19} ,

$$\omega_{15} = +\omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12} - \omega_{14}. \quad (56)$$

Na equação correspondente à espécie HCO , isola-se ω_{16} e faz-se a substituição das expressões para ω_{15} ,

$$\omega_{16} = +\omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12} - \omega_{17}. \quad (57)$$

Por fim, isola-se ω_{24} na equação relacionada à hidroxila (OH) e substitui-se ω_2 , ω_{15} e ω_{22} :

$$\omega_{24} = - +2\omega_1 - \omega_3 - \omega_4 + 2\omega_6 - \omega_8 - \omega_9 - 2\omega_{10} - 2\omega_{11} - 3\omega_{12} + \omega_{14} + 2\omega_{18} + 2\omega_{21} - 3\omega_{23}. \quad (58)$$

Fazendo as taxas $\omega_{I'}$, $\omega_{II'}$, $\omega_{III'}$ e $\omega_{IV'}$ iguais a

$$\omega_{I'} = \omega_{10} + \omega_{11} + \omega_{12}, \quad (59a)$$

$$\omega_{II'} = \omega_9, \quad (59b)$$

$$\omega_{III'} = \omega_1 + \omega_6 + \omega_{18} + \omega_{21} - \omega_{23}, \quad (59c)$$

$$\begin{aligned} \omega_{IV'} = & 2\omega_1 - \omega_3 - \omega_4 + \omega_5 + 2\omega_6 - \omega_8 - \omega_9 - 2\omega_{10} - \omega_{11} \\ & - 2\omega_{12} + \omega_{14} - \omega_{17} + 2\omega_{18} - \omega_{20} + \omega_{21} - 2\omega_{23} + \omega_{25}, \end{aligned} \quad (59d)$$

obtém-se as combinações lineares

$$\frac{d[H_2]}{dt} = +4\omega_{I'} + \omega_{II'} - 3\omega_{III'} + \omega_{IV'}, \quad (60a)$$

$$\frac{d[H]}{dt} = -2\omega_{I'} + 2\omega_{III'} - 2\omega_{IV'}, \quad (60b)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = -\omega_{III'}, \quad (60c)$$

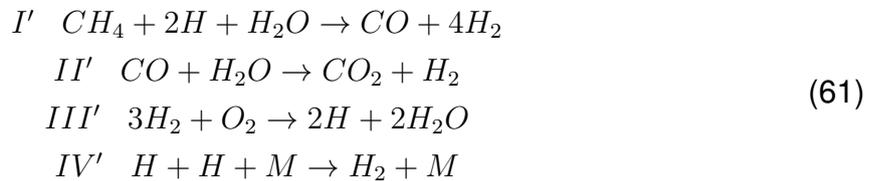
$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -\omega_{I'} - \omega_{II'} + 2\omega_{III'}, \quad (60d)$$

$$\frac{d[CO]}{dt} = +\omega_{I'} - \omega_{II'}, \quad (60e)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = +\omega_{II'}, \quad (60f)$$

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -\omega_{I'}. \quad (60g)$$

A estequiometria dessas equações de balanço corresponde ao mecanismo global de quatro etapas para o metano (I' , II' , III' e IV'), que inclui o mecanismo de três passos para o monóxido de carbono (II' , III' e IV') e o mecanismo de dois passos para o hidrogênio (III' e IV'). Sendo assim, o mecanismo completo composto por 35 reações e 15 espécies é simplificado a um mecanismo reduzido com 4 reações e 7 espécies.



As taxas de reação do mecanismo reduzido são

$$\omega_{I'} = \omega_{10f} - \omega_{10b} + \omega_{11f} - \omega_{11b} + \omega_{12f} - \omega_{12b}, \quad (62a)$$

$$\omega_{II'} = \omega_{9f} - \omega_{9b} \quad (62b)$$

$$\omega_{III'} = \omega_{1f} - \omega_{1b} + \omega_6 + \omega_{18} + \omega_{21} - \omega_{23f} + \omega_{23b} \quad (62c)$$

$$\begin{aligned} \omega_{IV'} = & 2\omega_{1f} - 2\omega_{1b} - \omega_{3f} + \omega_{3b} - \omega_{4f} + \omega_{4b} + \omega_5 + 2\omega_6 - \omega_8 \\ & - \omega_{9f} + \omega_{9b} - 2\omega_{10f} + 2\omega_{10b} - \omega_{11f} + \omega_{11b} - 2\omega_{12f} + 2\omega_{12b} \\ & + \omega_{14} - \omega_{17} + 2\omega_{18} - \omega_{20} + \omega_{21} - 2\omega_{23f} + 2\omega_{23b} + \omega_{25} \end{aligned} \quad (62d)$$

3 MÉTODO DE ROSENBROCK

Nesse capítulo apresenta-se o método de Rosenbrock, dividido em seções: o desenvolvimento do método a partir da classe de métodos Runge-Kutta; as condições necessárias para a quarta ordem; a análise para L-estabilidade; os parâmetros para implementação; e a verificação do código utilizando os modelos cinéticos de Gear, Bjurel e Robertson.

Para a execução desse trabalho implementa-se um método L-estável (que será definido em breve) baseado em uma classe dos métodos Runge-Kutta conhecido como método de Rosenbrock. As condições para a L-estabilidade requerem que o método seja implícito. Métodos Runge-Kutta implícitos ou semi-implícitos são conhecidos por satisfazer condições para boa estabilidade (BUTCHER, 1964).

Com o objetivo de propor uma alternativa para a resolução de equações implícitas, até então geralmente resolvidas por processos iterativos, ROSENBROCK (1963) apresenta um novo método. Ele desenvolve uma nova classe de métodos de passo único, que se baseia em linearizações dos métodos de Runge-Kutta implícitos. Assim, evita-se a resolução de sistemas não lineares para então solucionar uma sequência de sistemas lineares, o que facilita a implementação do método. Esse método também é encontrado na literatura como método de Runge-Kutta linearmente implícito ou como Runge-Kutta diagonalmente implícito.

3.1 Desenvolvimento do método

Foi utilizada a forma autônoma para sistemas de EDOs para o desenvolvimento desses métodos,

$$y' = f(y), \quad y(t_0) = y_0, \quad (63)$$

em que $y = y(t) \in \mathbb{R}^m$, $t \in \mathbb{R}$ e $f : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$. Um sistema autônomo é um sistema de equações diferenciais ordinárias que não depende das variáveis independentes. A escolha por essa forma é mais conveniente pela manipulação de equações com notações menos pesadas. De qualquer forma, o método não se altera caso o sistema

seja não autônomo $y' = f(t, y)$, já que esse sistema tem a mesma forma de (63) ao acrescentar ao sistema a equação $t' = 1$ e tratando a variável temporal t como uma variável dependente.

Mais detalhes podem ser obtidos em SARTORI (2014). O estudo inicia em como devemos aplicar os métodos de passo único implícitos a fim de resolver problemas não-lineares. A implicitude foi resolvida com um processo iterativo – nesse caso, o de Newton-Raphson.

Definição 1 *O processo iterativo de Newton-Raphson aplicado ao problema escalar $F(y) = 0$, $F : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, é dado por:*

$$y_{n+1} = y_n - \frac{F(y_n)}{F'(y_n)}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (64)$$

De forma análoga, o processo iterativo de Newton-Raphson aplicado a um sistema de equações $F(y) = 0$, $F : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$, resulta em:

$$y_{n+1} = y_n - J_F^{-1}(y_n)F(y_n), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (65)$$

em que $J_F(y) = (\partial F / \partial y)(y)$ é a matriz Jacobiana de F .

Ainda foi utilizado um método implícito simples para mostrar o desenvolvimento do método de Rosenbrock. Nesse trabalho, o método de Euler implícito aplicado ao problema de valor inicial (63).

O sistema a ser resolvido é:

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0, \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0, \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) &= 0. \end{aligned} \quad (66)$$

Pode-se analisar esse sistema de forma vetorial, considerando o vetor $f(x)$:

$$f(x) = \begin{bmatrix} f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ f_2(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \vdots \\ f_n(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{bmatrix}. \quad (67)$$

Para resolver o problema de uma variável ($f(x) = 0$) ao expandir a função $f(x)$ em torno de x^* por sua série de Taylor, considerando dois termos, obtém-se:

$$f(x) \approx f(x^*) + (x - x^*)f'(x^*),$$

sendo x^* uma aproximação para a solução de $f(x) = 0$. Do mesmo modo ocorre a expansão para $F(x)$:

$$F(x) \approx F(x^*) + (x - x^*)F'(x^*).$$

Portanto, precisa-se calcular a jacobiana de $F(x)$. Define-se, então, a matriz Jacobiana por:

$$J_F = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f_m}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_m}{\partial x_m} \end{bmatrix}. \quad (68)$$

Reescreve-se a expansão como:

$$F(x) \approx F(x^*) + (x - x^*)J_F(x^*).$$

O método de Newton será dado pela iteração

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \\ &= x_n - J_F^{-1}(x_n)F(x_n). \end{aligned} \quad (69)$$

Retornando ao problema de Euler implícito têm-se:

$$y_{n+1} = y_n + hf(y_{n+1}) \quad y(t_0) = y_0, \quad (70)$$

em que o passo é $h = t_{n+1} - t_n$ e y_n é a aproximação para $y(t_n)$. Cada passo do método é equivalente a encontrar o zero de F , sendo F dada por:

$$F(y) = y - y_n - hf(y).$$

Aplicando o método de Newton (equação (69)) no problema de Euler implícito (equação (70)) e ao considerar I a matriz identidade de dimensão $m \times m$, tem-se $J_F(y_n) = I - hJ_f(y_n)$ com $J_f = (\partial f / \partial y)$ e $F(y_n) = -hf(y_n)$. Substituindo essas expressões, obtém-se:

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

Define-se $\kappa = y_{n+1} - y_n$:

$$\kappa = \frac{hf(y_n)}{I - hJ_f(y_n)}, \quad (71)$$

$$[I - hJ_f(y_n)]\kappa = hf(y_n). \quad (72)$$

Ao dividir a equação (72) por h , tem-se:

$$\left[\frac{1}{h} - J_f(y_n) \right] \kappa = f(y_n), \quad (73)$$

em que

$$y_{n+1} = y_n + \kappa. \quad (74)$$

A ideia de Rosenbrock foi linearizar um método de Runge-Kutta diagonalmente implícito, já que este possui uma fórmula que permite desenvolver métodos com muitos estágios e de ordem elevada. Esse processo é equivalente a aplicar uma iteração de Newton e não continuar usando o processo iterativo até a convergência. A seguir há a definição dos métodos Runge-Kutta, que inclui os métodos implícitos e explícitos (BUTCHER, 1964; LAMBERT, 1991).

Definição 2 Um método de Runge-Kutta (RK) de ς -estágios aplicado ao problema (63) é dado por:

$$\begin{aligned} \kappa_i &= hf \left(y_n + \sum_{j=1}^{\varsigma} c_{ij} \kappa_j \right), \quad i = 1, \dots, \varsigma \\ y_{n+1} &= y_n + \sum_{i=1}^{\varsigma} b_i \kappa_i. \end{aligned} \quad (75)$$

Se $c_{ij} = 0 \forall i \geq j$, tem-se um método explícito. Caso $c_{ij} = 0 \forall i > j$, e pelo menos um elemento $c_{ii} \neq 0$, tem-se um método diagonalmente implícito (DIRK). Se além disso, todos os elementos $c_{ii}, i = 1, \dots, \varsigma$ são iguais, denomina-se de método isoladamente diagonal implícito (SDIRK). Nos demais casos, tem-se um método implícito (IRK). Rosenbrock utilizou como base os métodos diagonalmente implícitos, devido a sua estabilidade.

Definição 3 Um método de Runge-Kutta diagonalmente implícito (DIRK) de ς -estágios aplicado ao sistema (63) é dado por:

$$\begin{aligned} \kappa_i &= hf \left(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} c_{ij} \kappa_j + c_{ii} \kappa_i \right), \quad i = 1, \dots, \varsigma \\ y_{n+1} &= y_n + \sum_{i=1}^{\varsigma} b_i \kappa_i. \end{aligned} \quad (76)$$

Definição 4 Um método Rosenbrock de ς -estágios aplicado ao sistema (63) é dado por

$$\begin{aligned} \kappa_i &= hf(y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} \kappa_j) + hJ \sum_{j=1}^{\varsigma} \gamma_{ij} \kappa_j, \quad i = 1, \dots, \varsigma \\ y_{n+1} &= y_n + \sum_{i=1}^{\varsigma} b_i \kappa_i, \end{aligned} \quad (77)$$

em que $J = J_f(y_n)$ e s e os coeficientes α_{ij} , γ_{ij} e b_i são determinados a fim que se tenha estabilidade e consistência para os problemas rígidos.

Expandindo em série de Taylor a equação (76) até o primeiro termo em torno de $g_i = y_n + \sum_{j=1}^{i-1} c_{ij} \kappa_j$, tem-se a equação linearizada:

$$\kappa_i = hf(g_i) + hJ_f(g_i)c_{ii}\kappa_i. \quad (78)$$

Pode-se interpretar a equação (78) como a aplicação de uma iteração de Newton a cada estágio de (76). Essa aplicação foi feita considerando que o problema a ser resolvido é $F(\kappa_i) = 0$, em que

$$F(\kappa_i) = \kappa_i - hf(g_i + c_{ii}\kappa_i), \quad (79)$$

com $\kappa_i \in \mathbb{R}^m$ e condições iniciais $\kappa_i^{[0]} = 0$. Obtém-se, então

$$\kappa_i^{[1]} = \kappa_i^{[0]} - J_F^{-1}(\kappa_i^{[0]})F(\kappa_i^{[0]}). \quad (80)$$

Ao substituir em (80) os valores $J_F(\kappa_i^{[0]})$ por $I - hc_{ii}J_f(g_i)$ e $F(\kappa_i^{[0]})$ por $-hf(g_i)$ e aplicando a condição inicial tem-se:

$$\kappa_i^{[1]} = -[I - hc_{ii}J_f(g_i)]^{-1}(-hf(g_i)), \quad (81)$$

e então,

$$[I - hc_{ii}J_f(g_i)]\kappa_i^{[1]} = hf(g_i). \quad (82)$$

Como o lado esquerdo da equação (82) é o produto de um vetor com a soma de duas matrizes, pode-se expandí-lo para obter a equação (78), isto é:

$$\begin{aligned} \kappa_i^{[1]} &= hf(g_i) + hJ_f(g_i)c_{ii}\kappa_i^{[1]}, \\ g_i &= y_n + \sum_{j=1}^{i-1} c_{ij}\kappa_j. \end{aligned} \quad (83)$$

Assim, percebe-se que desenvolver em série de Taylor até o primeiro termo é equivalente a aplicar uma iteração do método de Newton ao problema (76). Assim, Rosenbrock propôs a substituição da matriz Jacobiana calculada em $g_i(J_f(g_i))$ por $J_f(y_n) = J$ em (83), o que traz ganhos computacionais já que esses fatores são calculados somente uma vez. Ainda, as multiplicações $J \cdot \kappa_j$ do lado direito da equação de $\kappa_i^{[1]}$ em (83) são substituídas por uma multiplicação com uma combinação linear dos κ_j .

3.2 Condições de ordem

Os coeficientes usados no método de Rosenbrock determinam novas propriedades de estabilidade e condições de ordem, diferentes das condições dos métodos de Runge-Kutta. Segundo LAMBERT (1991), para obter um método de Runge-Kutta de p -ésima ordem, deve-se expandir a equação (75) em série de Taylor até o termo da ordem desejada e comparar com a série de Taylor da solução exata correspondente. Mais detalhes quanto ao desenvolvimento para métodos Runge-Kutta de alta ordem estão contidos em BUTCHER (1964) ou HAIRER; NORSETT; WANNER (1987). Similarmente, as condições de ordem para o método Rosenbrock de quarta ordem são:

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i = 1 \quad (84a)$$

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i \alpha_i = \frac{1}{2} - d \quad (84b)$$

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i \alpha_i^2 = \frac{1}{3} \quad (84c)$$

$$\sum_{i=1}^4 \gamma_i \alpha_i^3 = \frac{1}{4} \quad (84d)$$

$$\alpha_2 a_{32} \gamma_3 + (\alpha_2 a_{42} + \alpha_3 a_{43}) \gamma_4 = d^2 - d + \frac{1}{6} \quad (84e)$$

$$\alpha_2^2 a_{32} \gamma_3 + (\alpha_2^2 a_{42} + \alpha_3^2 a_{43}) \gamma_4 = \frac{1}{12} - \frac{d}{3} \quad (84f)$$

$$\alpha_2 \alpha_3 a_{32} \gamma_3 + (\alpha_2 a_{42} + \alpha_3 a_{43}) \alpha_4 \gamma_4 = \frac{1}{24} - \frac{d}{3} \quad (84g)$$

$$\alpha_2 a_{32} a_{43} \gamma_4 = -d^3 + \frac{3}{2} d^2 - \frac{1}{2} d + \frac{1}{24} \quad (84h)$$

$$\alpha_2 = a_{21} \quad (84i)$$

$$\alpha_3 = a_{31} + a_{32} \quad (84j)$$

$$\alpha_4 = a_{41} + a_{42} + a_{43} \quad (84k)$$

considerando $\alpha_1 = 0$.

O sistema de equações (84) tem 14 coeficientes 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, e (iii) minimizar erros. Depois de definir o parâmetro d - a ser descrito a seguir - os parâmetros α_2 e α_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.

3.3 Estabilidade

A análise da estabilidade para o método de Rosenbrock considera algumas definições e teoremas, enumerados por BUI (1979b) e apresentados a seguir. A partir disso, obtém-se um método de quarta ordem com quatro estágios, utilizado nesse trabalho.

O método de Rosenbrock definido por BUI (1979b) é:

$$\begin{aligned} \kappa_i &= f(y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij} \kappa_j) + d_i h J(y_n + h \sum_{j=1}^{i-1} b_{ij} \kappa_j) \kappa_i, \\ y_{n+1} &= y_n + h \sum_{i=1}^s \gamma_i \kappa_i. \end{aligned} \quad (85)$$

Definição 5 Um método é chamado A-estável, segundo DAHLQUIST (1963), se e somente se $|y_{n+1}/y_n| = c \leq 1$ quando o método é aplicado com qualquer passo h positivo na equação teste

$$y' = \lambda y, \quad (86)$$

em que λ são autovalores complexos com parte real negativa.

Definição 6 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 desenvolver métodos L-estáveis ao invés de A-estáveis.

Teorema 1 Quando um método Rosenbrock de ς -estágios é aplicado à equação teste (86), o método reduz-se a uma função racional em λh :

$$\frac{y_{n+1}}{y_n} = \frac{\sum_{i=0}^r \alpha_i \lambda h}{\prod_{i=1}^s (1 - d_i \lambda h)} = R_{r,p}(\lambda h), \quad \text{em que } r \leq p \text{ e } \alpha_0 = 1. \quad (87)$$

A prova desse teorema é obtida por substituição direta da equação (86) em (85), que gera uma matriz em que todos os elementos na parte triangular superior e diagonal são iguais a zero.

Definição 7 Um polinômio de Laguerre de grau ρ é definido por:

$$L_\rho(x) = \left(\frac{1}{\rho!}\right) e^x \frac{d^\rho}{dx^\rho} (x^\rho e^{-x}). \quad (88)$$

Teorema 2 Quando $d_i = d \forall i$ é o inverso de uma das raízes do polinômio de Laguerre de grau ρ (isto é, $L_\rho(x) = 0$), então o método de Rosenbrock correspondente tem uma aproximação racional $R_{r,\rho}$ com $r = \rho - 1$ cuja ordem é ρ .

A prova desse teorema consta em BUI (1979b).

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

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

A segunda condição é alcançada quando o teorema 2 é satisfeito.

3.4 Implementação

Para a implementação, inicia-se com a apresentação do método de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios. Seguindo o procedimento anterior, inicia-se com o polinômio de Laguerre de ordem 4:

$$L_4(x) = \left(\frac{1}{24}\right) (x^4 - 16x^3 + 72x^2 - 96x + 24) \quad (89)$$

cujas raízes são: 0,3225476896; 1,7457611012; 4,5366202969 e 9,3950709123. Dessa forma, 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 5.

Tabela 5: Parâmetros para o método Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios (BUI, 1977).

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

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

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^4 \gamma_i \kappa_i \quad (90)$$

$$\kappa_1 = f(y_n)/A(y_n) \quad (91a)$$

$$\kappa_2 = f(y_n + ha_{21}\kappa_1)/A(y_n) \quad (91b)$$

$$\kappa_3 = f(y_n + h(a_{31}\kappa_1 + a_{32}\kappa_2))/A(y_n) \quad (91c)$$

$$\kappa_4 = f(y_n + h(a_{41}\kappa_1 + a_{42}\kappa_2 + a_{43}\kappa_3))/A(y_n) \quad (91d)$$

onde

$$A(y_n) = \left[I - hd \frac{\partial f(y_n)}{\partial y} \right]. \quad (92)$$

A região de estabilidade do método dada por (90) com os parâmetros da Tabela 5 e de um outro método A-estável de quarta ordem com quatro estágios, desenvolvido

por BUI (1979a), está ilustrada na Figura 2.

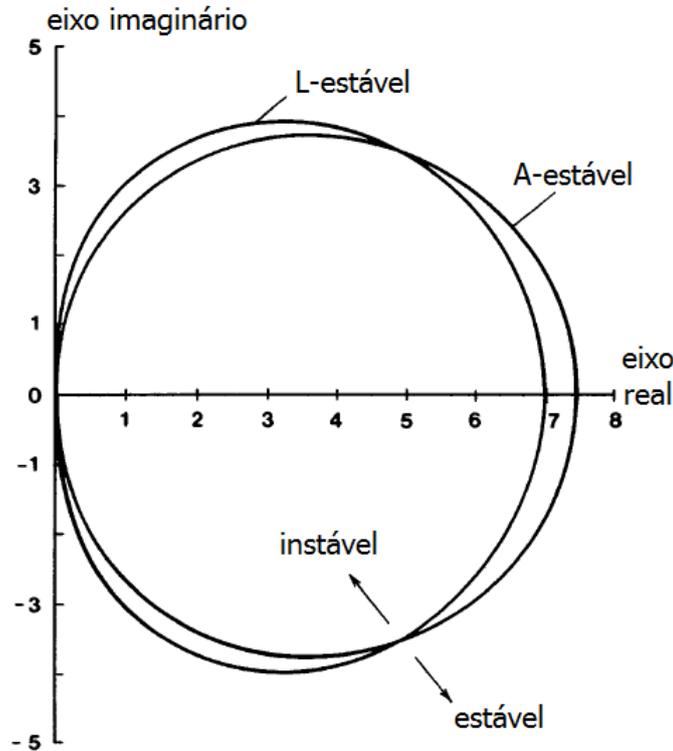


Figura 2: Região de estabilidade de um método A-estável e um L-estável de quarta ordem com quatro estágios, adaptada de BUI (1979a).

A estimativa de erro local, segundo DE BORTOLI; ANDREIS; PEREIRA (2015), é:

$$E_{n+1} = \frac{\|y_{n+1}^* - y_{n+1}\|}{(2^\rho - 1)} \quad (93)$$

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

$$\|y\| = \left[\frac{1}{\phi} \sum_{i=1}^{\phi} \left(\frac{y_{n+1}^i}{y_{max}^i} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (94)$$

em que ϕ é o número de espécies envolvidas no mecanismo.

A estimativa de erro global é:

$$Eg_{n+1} = \max(|y(n+1) - y^{*,2}|), \quad (95)$$

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

Levando em consideração uma tolerância ε , 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 (DE BORTOLI; ANDREIS; PEREIRA, 2015).

Assim, 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, nas regiões em que o incremento temporal deva ser reduzido, ele é feito, enquanto que em regiões com rigidez menor o passo é aumentado a fim de diminuir o tempo computacional.

Calcula-se a variável 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:

$$h_{n+1} = h_n \min \left[10, \max \left(0, 1; \frac{0,9}{\Delta y} \right)^2 \right]. \quad (96)$$

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 (96).

Na Figura 3 há um fluxograma do algoritmo apresentado nesse trabalho. Na figura, $y^{*,1}$ e $y^{*,2}$ são variáveis auxiliares utilizadas no código, t_{final} é o limite do intervalo de integração, tol é o critério de tolerância escolhido, h é o incremento da variável temporal t e $passo_{min}$ e $passo_{máx}$ são parâmetros selecionados.

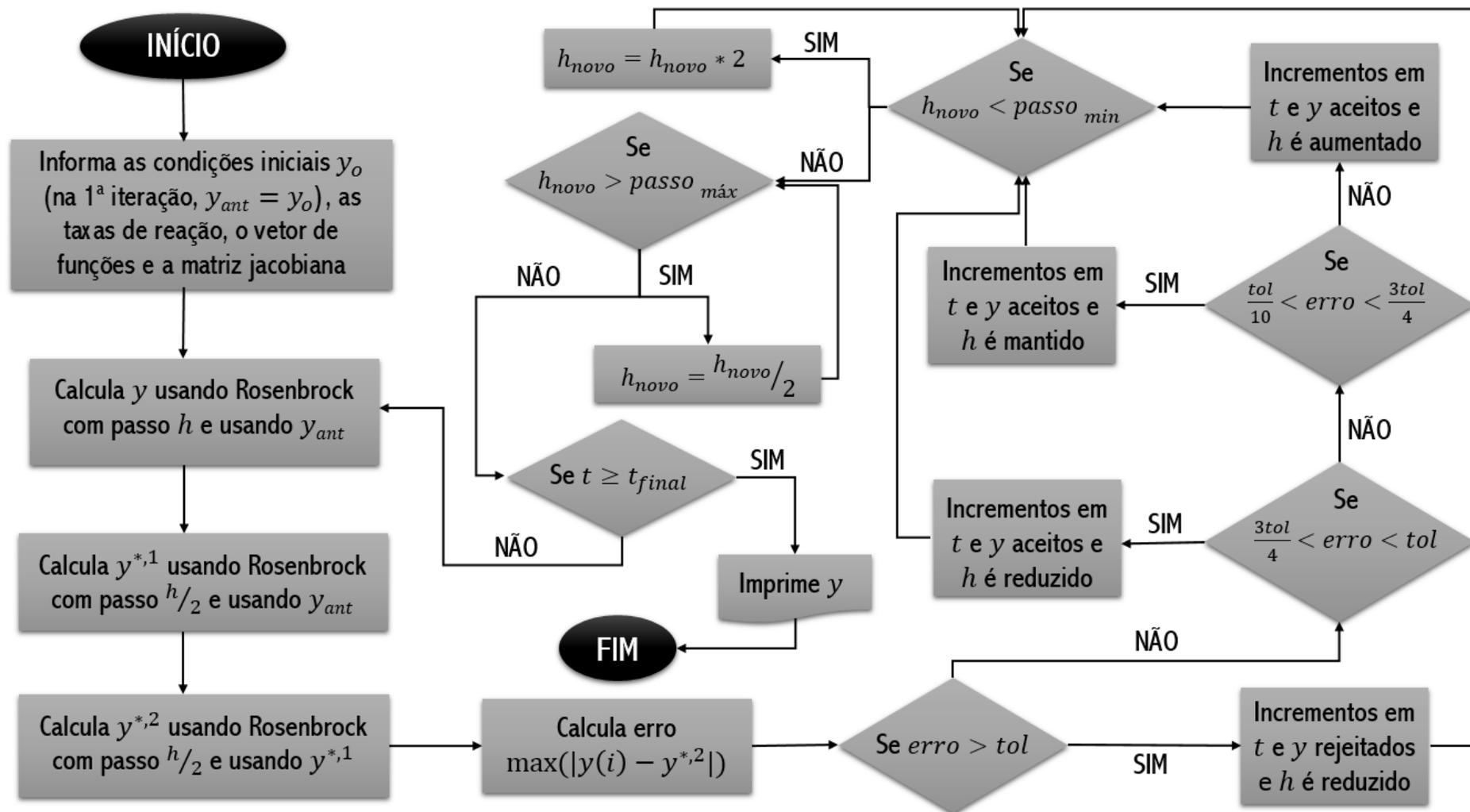


Figura 3: Fluxograma do algoritmo.

3.5 Verificação do código computacional

Para avaliar a eficiência do método utilizado, foram selecionados três sistemas de equações diferenciais ordinárias usualmente aplicados em testes numéricos para equações *stiff*, que apresentam grau de rigidez crescente. Os modelos, as equações que os descrevem e os resultados obtidos, comparados com outros autores que utilizaram diferentes métodos numéricos, serão apresentados a seguir. Todos os modelos são comparados com o Método de Diferenciação Regressiva Modificado Estendido (MEBDF), apresentado por SILVA (2013).

O MEBDF é uma modificação do método BDF que objetiva aumentar a estabilidade e diminuir o custo computacional da integração, proposta por CASH (1983) a partir de um método desenvolvido pelo mesmo autor em 1980. Uma importante classe de métodos baseada no método BDF foi descrita como um método BDF estendido (CASH, 1980), ou EBDf. Nessa família de métodos usa-se um ponto – ao qual o autor se refere como “super-futuro” – à frente do que está sendo calculado para realizar a integração. Portanto, estende-se o conceito do método BDF de utilização dos pontos anteriores para o cálculo do atual. Tal modificação torna a ordem igual a $k + 1$ para um método de k passos, sendo sempre A-estável e tendo no máximo a quarta ordem.

3.5.1 Modelo cinético de Gear

O modelo cinético apresentado por GEAR (1971) representa reações químicas que podem ser descritas pelo sistema de equações

$$\begin{aligned}\frac{dy_1}{dt} &= -0,013y_1 - 1000y_1y_3 \\ \frac{dy_2}{dt} &= -2500y_2y_3 \\ \frac{dy_3}{dt} &= -0,013y_1 - 1000y_1y_3 - 2500y_2y_3\end{aligned}\tag{97}$$

submetidas às seguintes condições iniciais:

$$\begin{aligned}y_1(t_0) &= 1, \\ y_2(t_0) &= 0, \\ y_3(t_0) &= 0.\end{aligned}\tag{98}$$

Esse sistema de equações apresenta grau de rigidez de aproximadamente 10^3 , já que com as condições iniciais aplicadas, os autovalores são $\lambda_1 \approx -1000,01$ e $\lambda_2 = \lambda_3 = 0$. A seguir, nas Figuras 4 e 5, há a comparação entre os resultados obtidos por SILVA (2013) pelo MEBDF e pelo método de Rosenbrock.

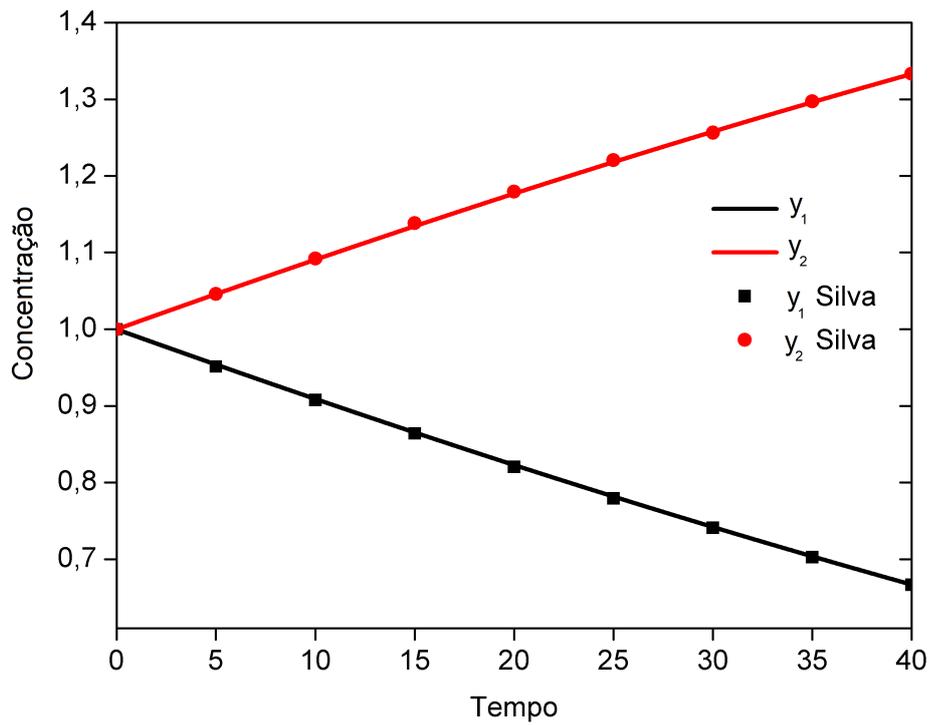


Figura 4: Primeira e segunda variáveis do modelo de Gear.

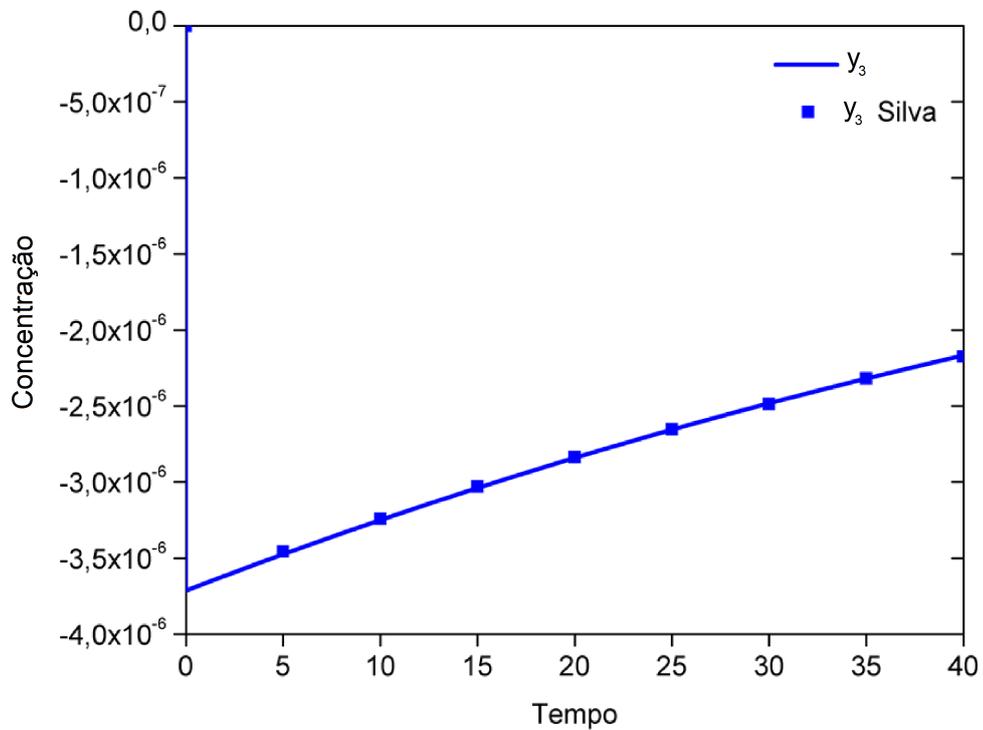
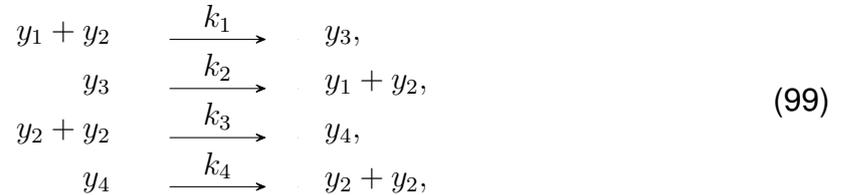


Figura 5: Terceira variável do modelo de Gear.

3.5.2 Modelo cinético de Bjurel

Durante a pesquisa de BJUREL et al. (1970) surgiram alguns modelos de equações rígidas para teste. O modelo usado provém das reações químicas a seguir.



com as velocidades específicas k_1 , k_2 , k_3 e k_4 dadas por $k_1 = 10^2$, $k_2 = 1$, $k_3 = 10^4$ e $k_4 = 1$. Matematicamente, pode-se escrever um sistema composto por quatro equações diferenciais ordinárias:

$$\begin{aligned}
 \frac{dy_1}{dt} &= y_3 - 100y_1y_2, \\
 \frac{dy_2}{dt} &= y_3 + 2y_4 - 100y_1y_2 - 2 \cdot 10^4y_2^2, \\
 \frac{dy_3}{dt} &= -y_3 + 100y_1y_2, \\
 \frac{dy_4}{dt} &= -y_4 + 10^4y_2^2,
 \end{aligned} \tag{100}$$

submetido às condições iniciais:

$$\begin{aligned}
 y_1(t_0) &= 1, \\
 y_2(t_0) &= 1, \\
 y_3(t_0) &= 0, \\
 y_4(t_0) &= 0.
 \end{aligned} \tag{101}$$

Esse modelo apresenta um grau de rigidez um pouco superior, de aproximadamente 10^4 , já que os autovalores são $\lambda_1 \approx -20100,5$, $\lambda_2 \approx -99,5$ e $\lambda_3 = \lambda_4 = 0$, quando a condição inicial é aplicada na matriz jacobiana. Nas Figuras 6 e 7 se encontra a comparação entre os resultados obtidos por SILVA (2013) pelo MEBDF e pelo método de Rosenbrock.

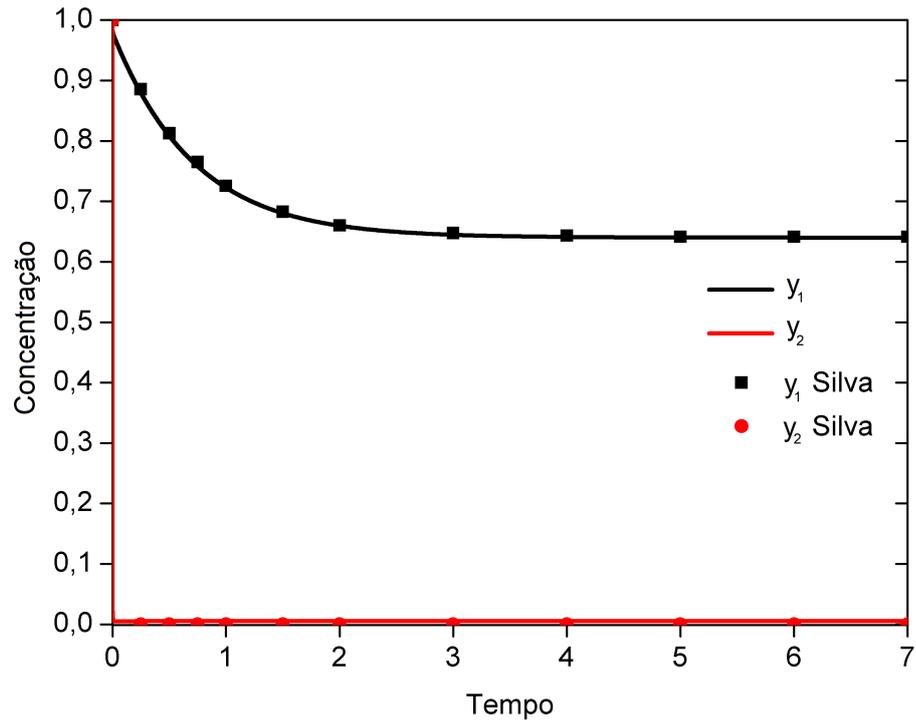


Figura 6: Primeira e segunda variáveis do modelo de Bjurel.

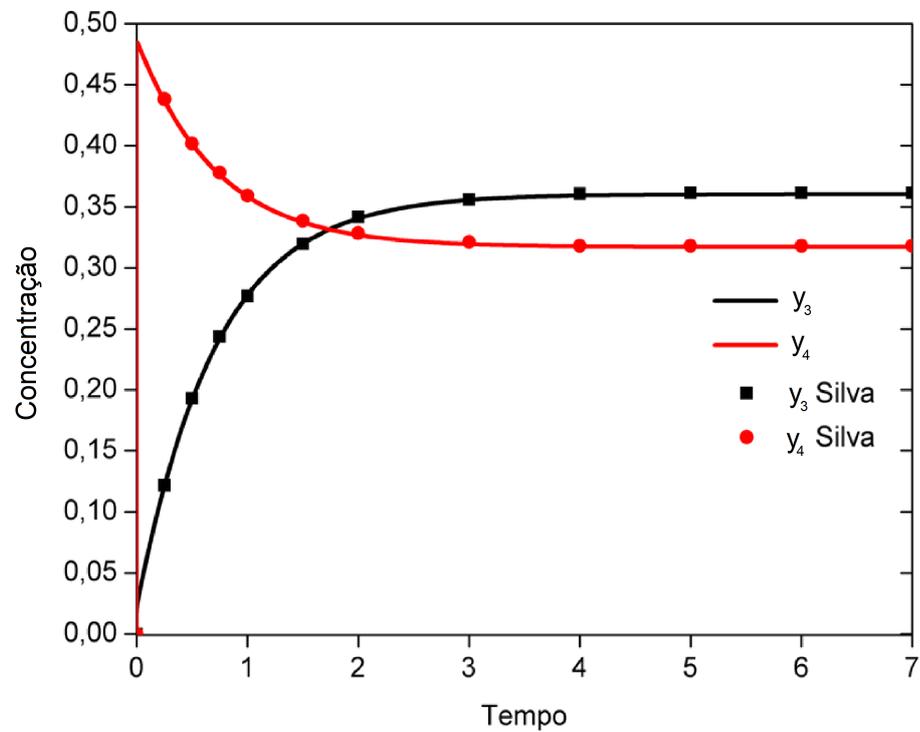
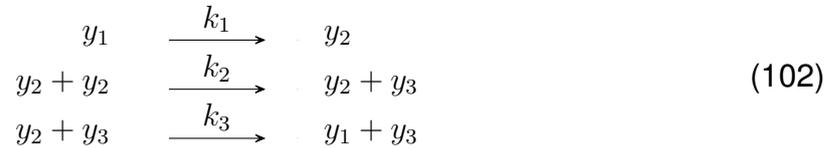


Figura 7: Terceira e quarta variáveis do modelo de Bjurel.

3.5.3 Modelo cinético de Robertson

O modelo cinético de ROBERTSON (1966) é um dos problemas mais conhecidos para a análise de métodos rígidos. O modelo descreve a cinética de uma reação autocatalítica e a estrutura das reações é dada por:



em que k_1 , k_2 e k_3 são as velocidades específicas dadas por $k_1 = 0,04$, $k_2 = 3 \cdot 10^7$ e $k_3 = 10^4$ e y_1 , y_2 e y_3 são as espécies químicas envolvidas. O modelo proposto pelo autor não tem unidades definidas. O modelo pode ser descrito como:

$$\begin{aligned}
 \frac{dy_1}{dt} &= -0,04y_1 + 10^4y_2y_3, \\
 \frac{dy_2}{dt} &= 0,04y_1 - 10^4y_2y_3 - 3 \times 10^7y_2^2, \\
 \frac{dy_3}{dt} &= 3 \times 10^7y_2^2.
 \end{aligned} \quad (103)$$

Utilizou-se o intervalo de integração $[10^{-3}, 10^5]$ com as condições iniciais:

$$\begin{aligned}
 y_1(t_0) &= 1, \\
 y_2(t_0) &= 0, \\
 y_3(t_0) &= 0.
 \end{aligned} \quad (104)$$

Quando os autovalores são calculados com as condições iniciais, obtém-se um grau de rigidez 0,04. Todavia, quando calculado com as concentrações obtidas no final do intervalo de integração, o grau de rigidez é de aproximadamente 3×10^7 , já que os autovalores nesse ponto são $\lambda_1 = -3,001 \times 10^7$ e $\lambda_2 = \lambda_3 = 0$.

Os pontos obtidos pela integração do modelo com o método de Rosenbrock são comparados a seguir com o trabalho de SILVA (2013), que utilizou o Método de Diferenciação Regressiva Modificado Estendido (MEBDF), e com o trabalho de NAGY; TÓTH; PAPP (2014), em que um pacote para o software Mathematica é desenvolvido (chamado *ReactionKinetics*) e comparado também com um comando interno do software MATLAB.

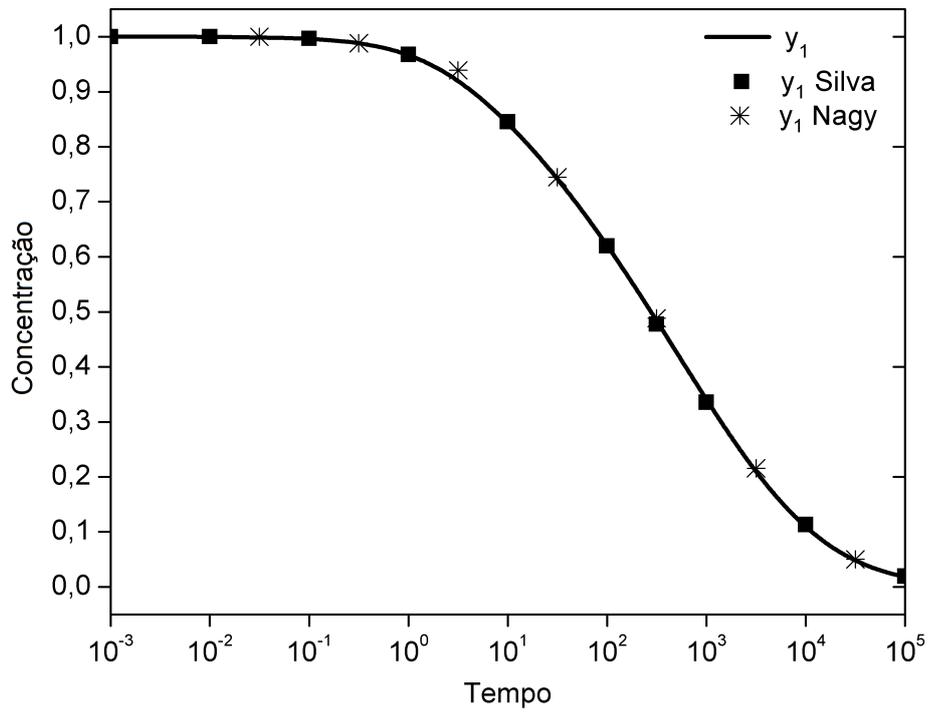


Figura 8: Primeira variável do modelo de Robertson.

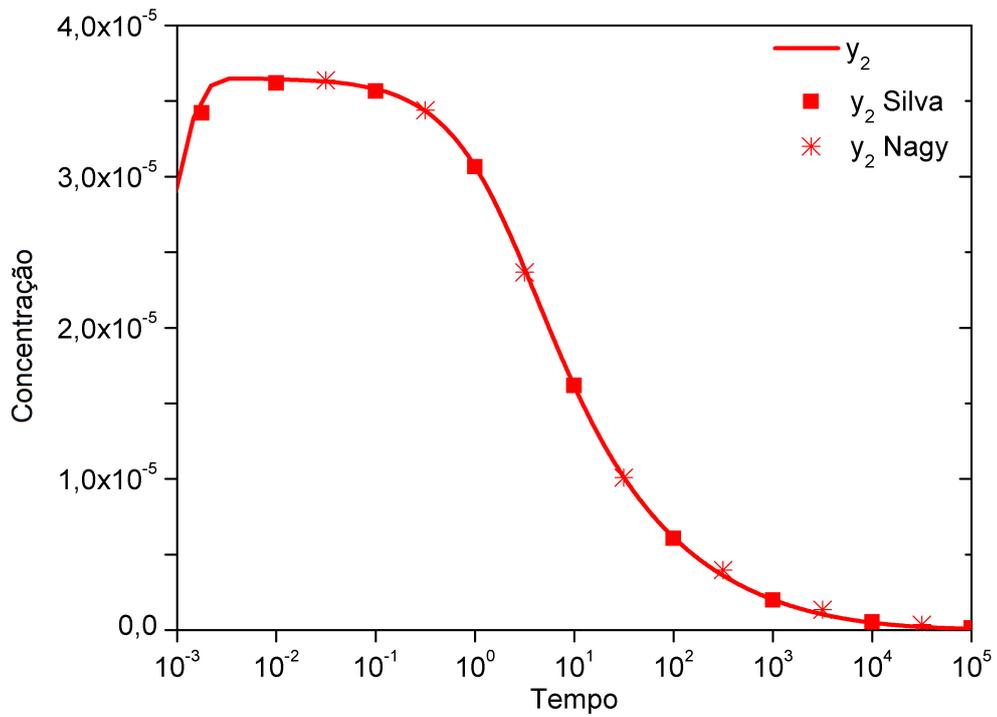


Figura 9: Segunda variável do modelo de Robertson.

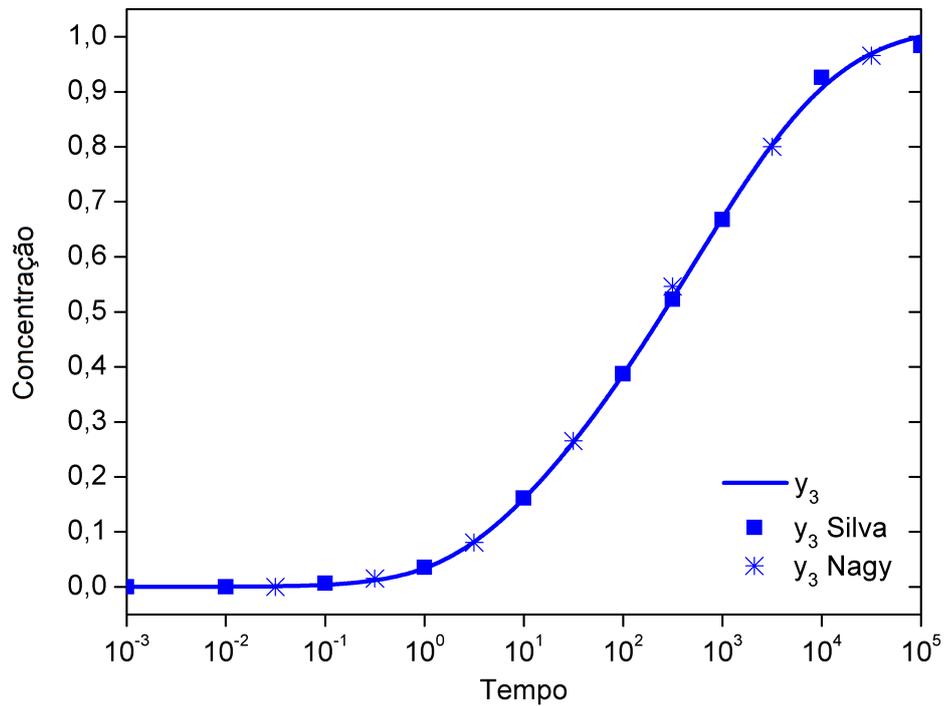


Figura 10: Terceira variável do modelo de Robertson.

Nota-se que os resultados apresentam boa concordância com os observados na literatura, tendo em algumas ocasiões valores menores dos preditos por outros modelos, como visto na figura 8 próximo ao tempo 10^0 e na figura 10 próximo a 10^4 .

4 RESULTADOS NUMÉRICOS

No que segue, apresenta-se a simulação numérica do mecanismo reduzido da combustão dos biocombustíveis com o método de Rosenbrock de quarta ordem com quatro estágios, definido pela equação (85) e usando os parâmetros de BUI (1977), que constam na Tabela 5. A tolerância para o erro usada foi de $\varepsilon = 10^{-7}$. Para resolução do sistema a cada estágio utilizou-se o método de sub-relaxação sucessiva (SUR) com tolerância para o erro ε e fator de relaxação $\delta = 0,97$. Maiores informações sobre o método SUR constam no Apêndice A.2. O passo máximo foi estipulado como 10^7 e o passo mínimo como 10^{-17} . Em todas as simulações a temperatura utilizada foi $T = 800K$. O código foi implementado em linguagem FORTRAN 90 usando dupla precisão.

4.1 Combustão do hidrogênio

Foram necessárias cerca de 10300 iterações para atingir o equilíbrio químico. As concentrações no decorrer do intervalo de integração podem ser vistas na Figura 11 e na Tabela 6.

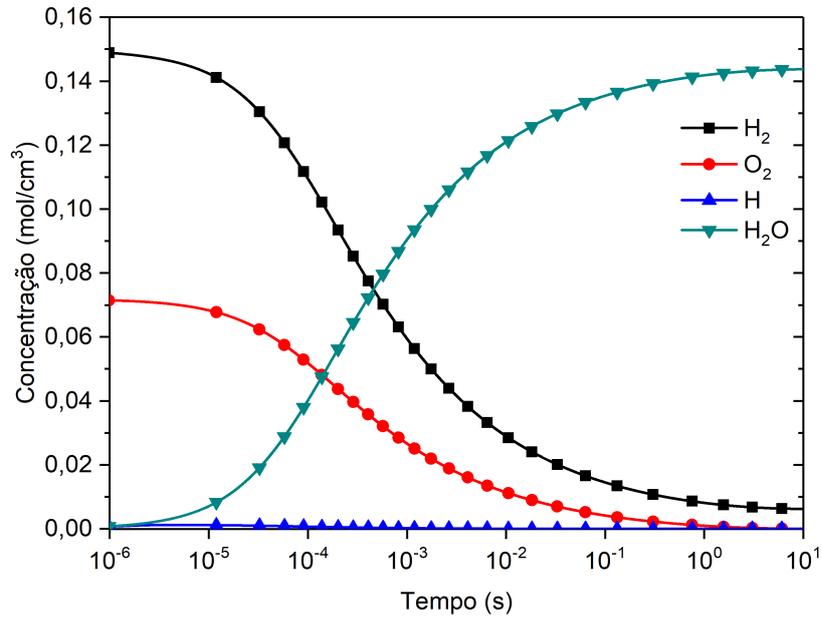


Figura 11: Simulação do mecanismo reduzido do hidrogênio.

Tabela 6: Concentrações obtidas na integração do mecanismo reduzido para combustão de H_2 .

Tempo (s)	H_2	O_2	H	H_2O
1×10^{-6}	0,14888	0,07149	$6,945 \times 10^{-4}$	$7,774 \times 10^{-4}$
1×10^{-5}	0,14234	0,06833	0,00116	0,00709
1×10^{-4}	0,10949	0,05179	$6,774 \times 10^{-4}$	0,04017
1×10^{-3}	0,0594	0,02664	$1,936 \times 10^{-4}$	0,09047
1×10^{-2}	0,02898	0,0114	$4,308 \times 10^{-5}$	0,12095
1×10^{-1}	0,0145	0,00416	$9,197 \times 10^{-6}$	0,13544
1	0,0081	$9,59 \times 10^{-4}$	$1,873 \times 10^{-6}$	0,14183
10	0,00621	$1,486 \times 10^{-5}$	$1,283 \times 10^{-7}$	0,14372

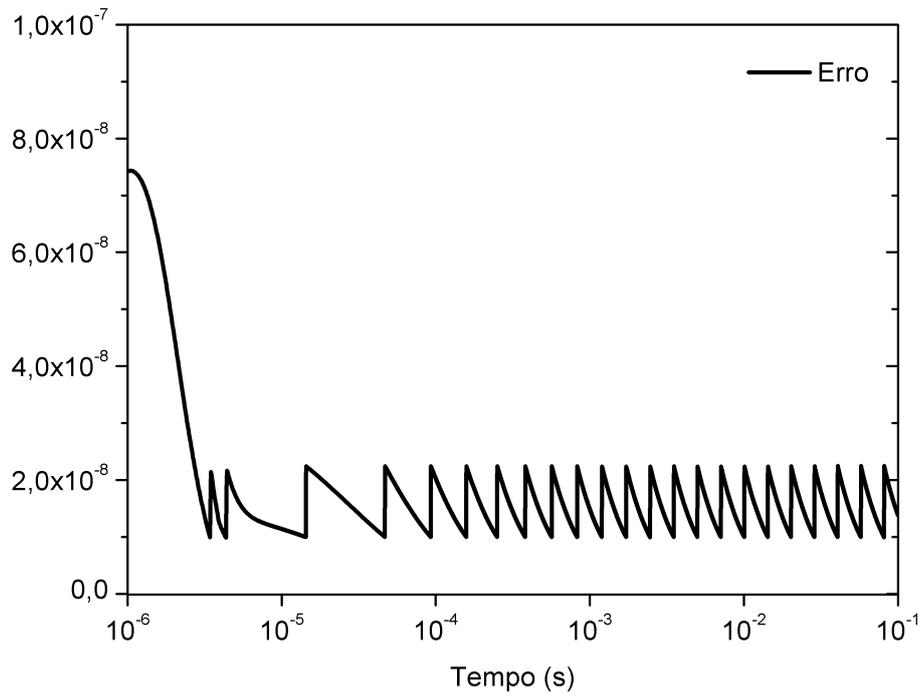


Figura 12: Erro local no decorrer do intervalo de integração.

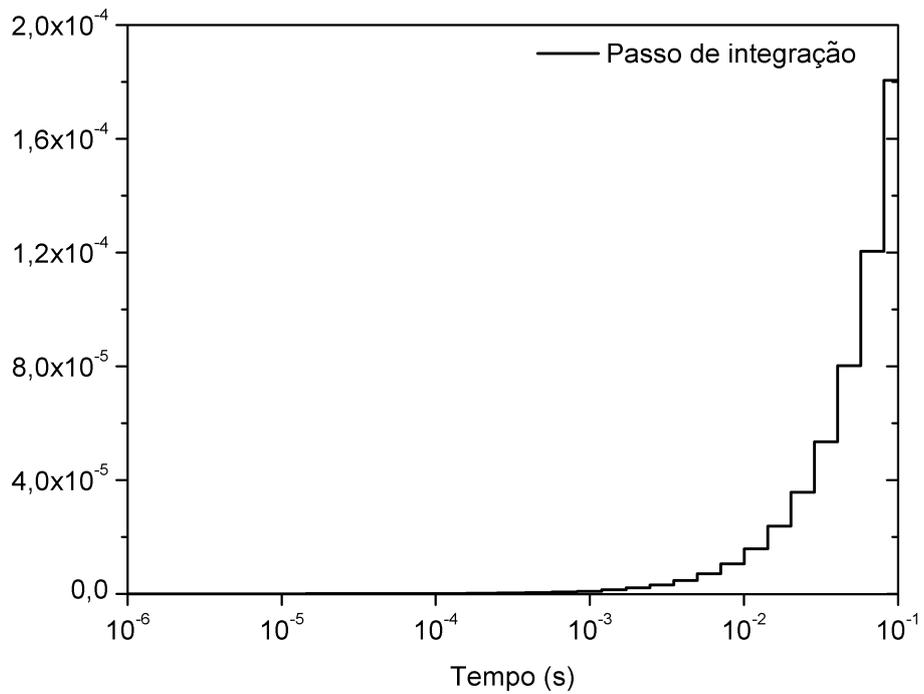


Figura 13: Passo de integração na primeira partição do intervalo.

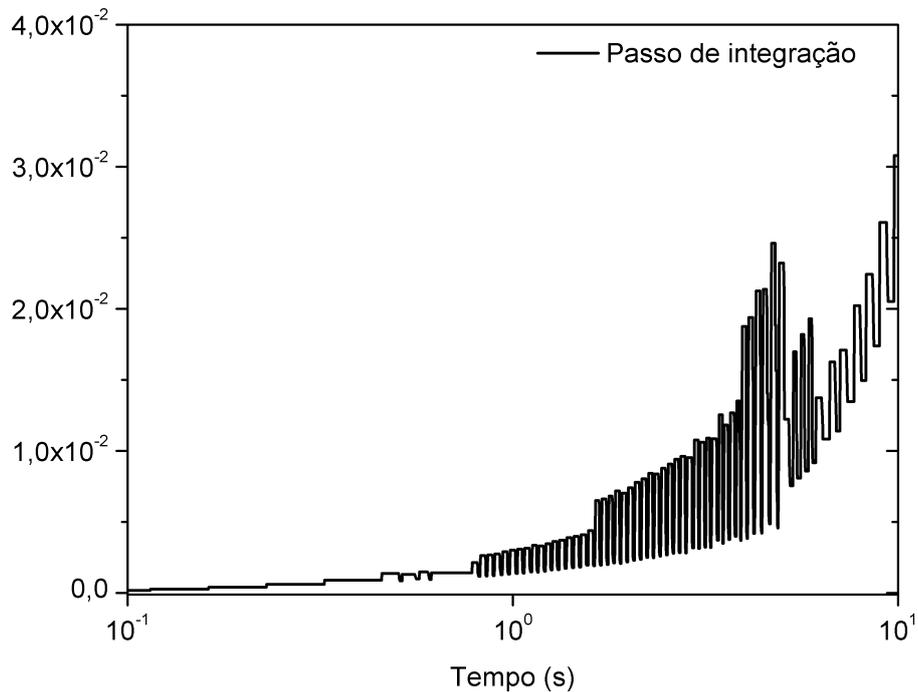


Figura 14: Passo de integração na segunda partição do intervalo.

Devido à escassez de dados experimentais para comparação em relação à concentração molar, utiliza-se outros resultados encontrados na literatura, os relacionados à fração molar e à fração mássica, ambas medidas adimensionais. As definições desses conceitos químicos encontram-se no Apêndice A.3. A fração mássica inicial usual é de 3% para o hidrogênio e 97% de ar, considerando o ar como uma mistura composta por 23,7% de O_2 e 76,3% de N_2 . O nitrogênio atua de forma inerte no ar, não alterando sua concentração no decorrer das reações de combustão em estudo.

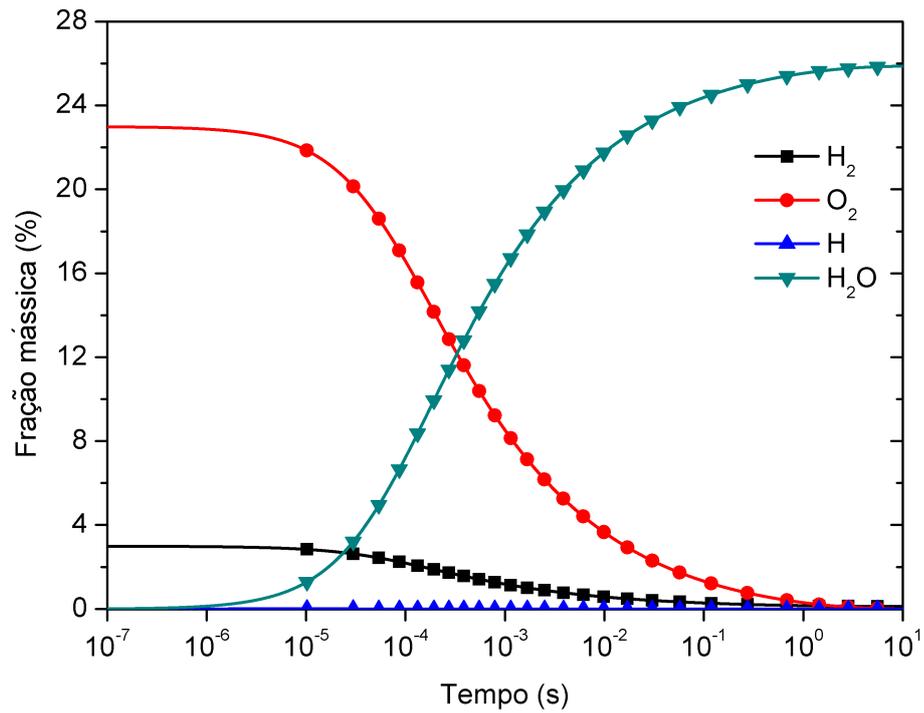


Figura 15: Fração mássica da combustão de H_2 .

Utilizando as frações mássicas iniciais conhecidas, foi feita a conversão para a fração molar, sendo: 30,86% de H_2 , 14,78% de O_2 e 54,36% de N_2 .

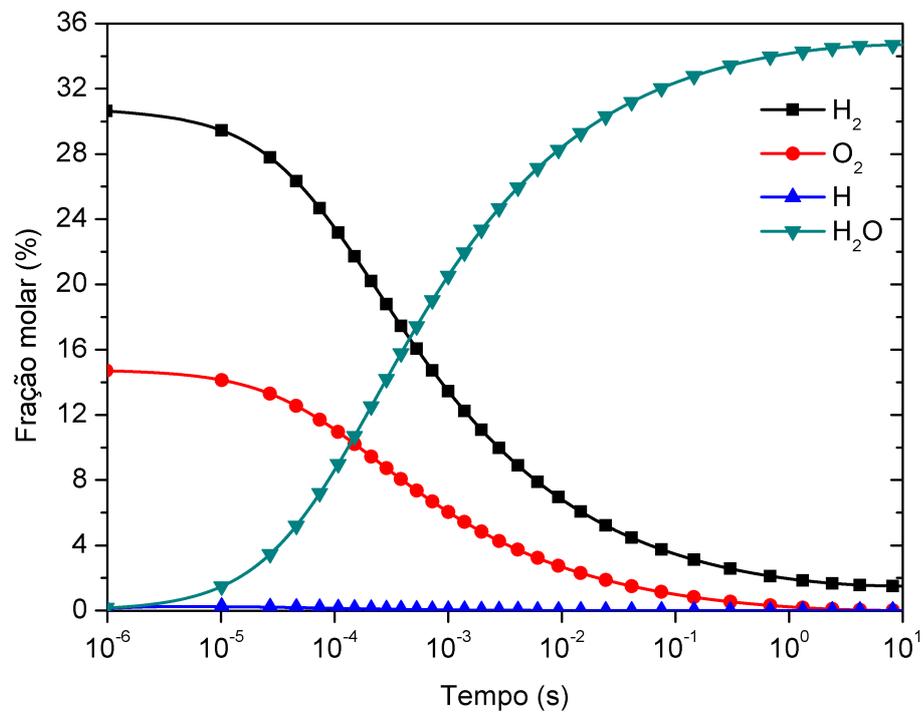


Figura 16: Fração molar da combustão de H_2 .

Os resultados da fração molar podem ser comparados ao fornecido pelo software

Gaseq, que fornece a fração molar das espécies quando o equilíbrio é obtido em uma temperatura específica. O Gaseq usa um método numérico baseado na minimização de energia livre de Gibbs. A comparação está presente na Tabela 7.

Tabela 7: Comparação da fração molar obtida neste trabalho com os resultados do Gaseq.

Espécie	Trabalho atual	Gaseq
H_2	1,494%	1,5%
O_2	34,7%	32,4%
N_2	63,8%	64,6%

4.2 Combustão do monóxido de carbono

Foram necessárias cerca de 6000 iterações para atingir o equilíbrio químico. As concentrações no decorrer do intervalo de integração podem ser vistas na Figura 17 e na Tabela 8.

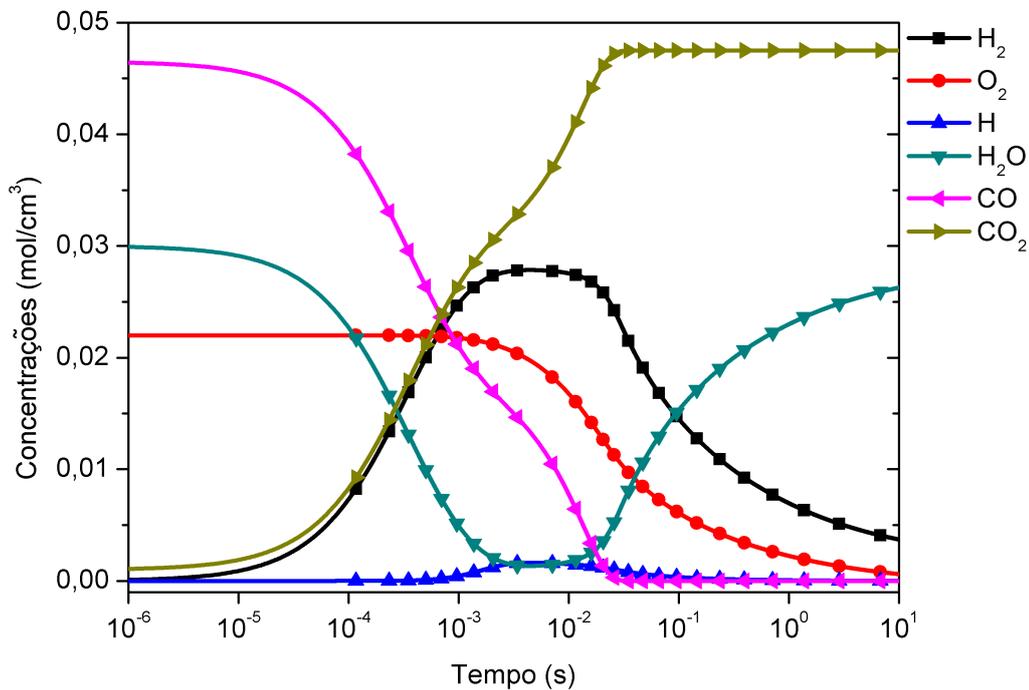


Figura 17: Simulação do mecanismo reduzido do CO .

Tabela 8: Concentrações obtidas na integração do mecanismo reduzido para combustão de CO .

Tempo (s)	H_2	O_2	H	H_2O	CO	CO_2
1×10^{-6}	$1,0449 \times 10^{-4}$	0,022	1×10^{-7}	0,02991	0,04641	0,00109
1×10^{-5}	$9,3491 \times 10^{-4}$	0,022	$9,9996 \times 10^{-6}$	0,02908	0,04558	0,00192
1×10^{-4}	0,0073	0,022	$1,0662 \times 10^{-5}$	0,02271	0,03921	0,00829
1×10^{-3}	0,02484	0,02177	$4,5016 \times 10^{-4}$	0,00495	0,02099	0,02651
1×10^{-2}	0,02754	0,01677	0,00151	0,00171	0,00776	0,03974
1×10^{-1}	0,01451	0,00609	$3,5183 \times 10^{-4}$	0,01531	$2,9182 \times 10^{-31}$	0,0475
1	0,00696	0,00225	$6,9998 \times 10^{-5}$	0,023	1×10^{-60}	0,0475
10	0,00372	$6,1758 \times 10^{-4}$	$1,4238 \times 10^{-5}$	0,02626	1×10^{-60}	0,0475

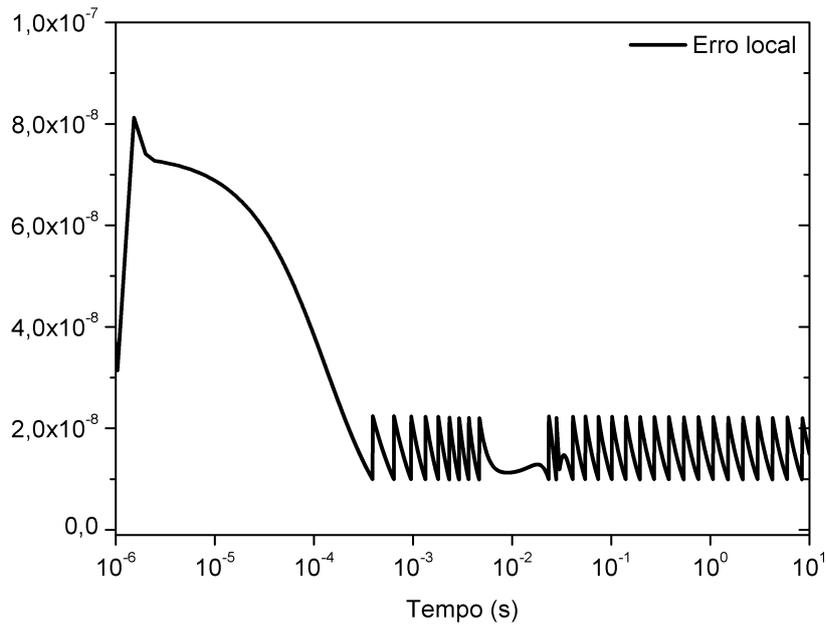


Figura 18: Erro local no decorrer do intervalo de integração do mecanismo do CO .

A fração mássica inicial foi de 27,43% de CO , 11,37% de H_2O , 14,83% de O_2 e 45,43% de N_2 . Os dados da fração mássica no decorrer do intervalo de integração constam na Figura 19.

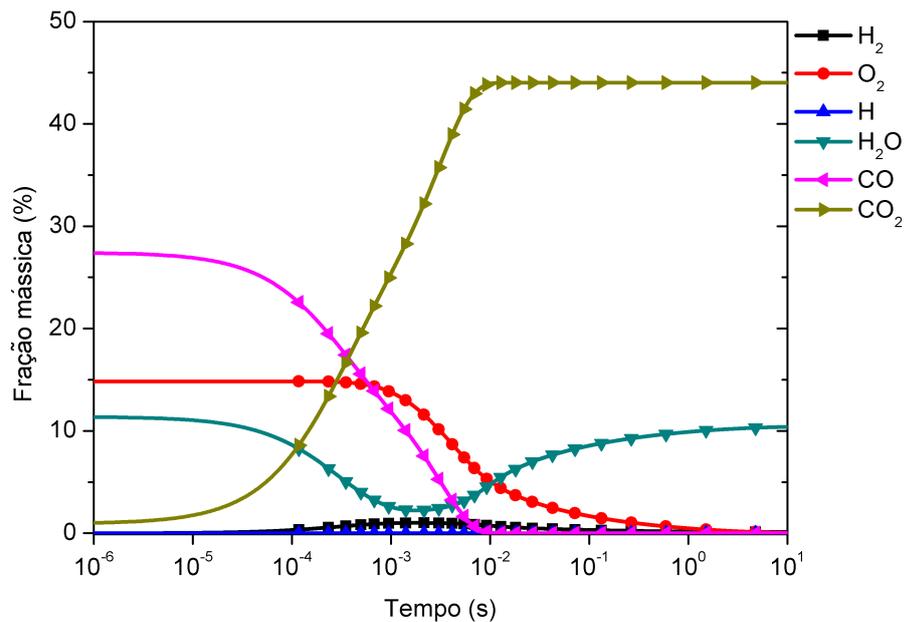


Figura 19: Fração mássica da combustão de CO .

Ao fazer a conversão para a fração molar, os dados iniciais são: 17% de H_2O , 26,34% de CO e 12,46% de O_2 . Não foi possível fazer a comparação, pois não há dados fornecidos pelo Gaseq. De qualquer forma, os resultados da combustão do monóxido de carbono são relevantes visto que é um submecanismo importante na combustão de outras moléculas maiores de biocombustíveis.

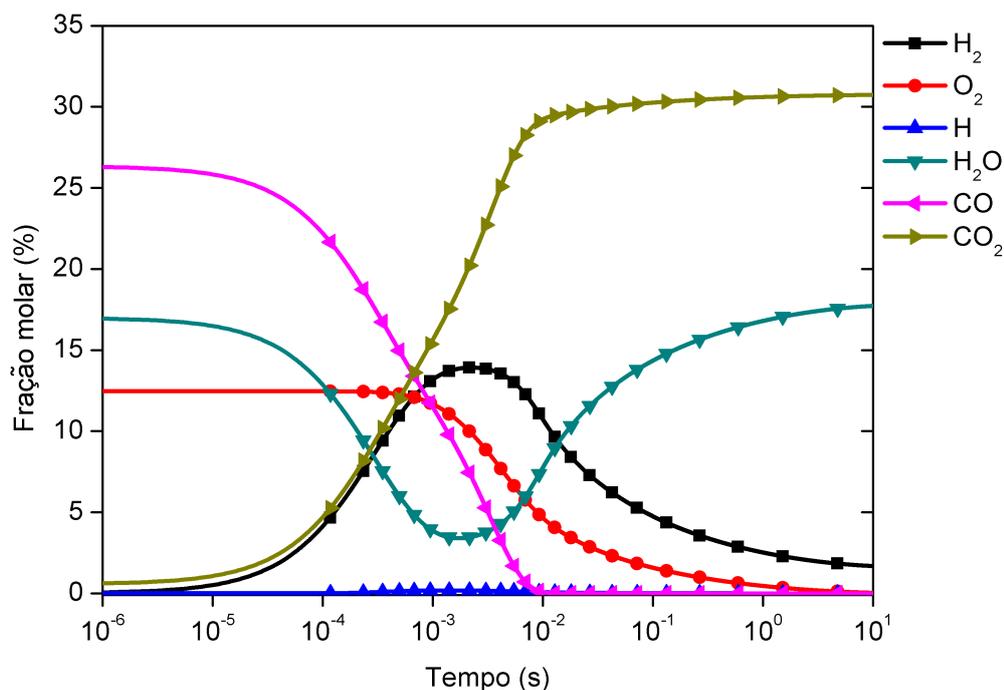


Figura 20: Fração molar da combustão de CO .

4.3 Combustão do metano

Foram necessárias cerca de 100 mil iterações para atingir o equilíbrio químico. As concentrações molares no decorrer do intervalo de integração podem ser vistas na Figura 22 e na Tabela 9. Os gráficos da combustão do metano são apresentados em relação ao tempo e em relação ao número de iterações, visto que o processo ocorre em um intervalo de integração muito pequeno e de difícil visualização nos gráficos, mesmo em escala logarítmica. O erro local em relação à concentração molar é apresentado na Figura 23.

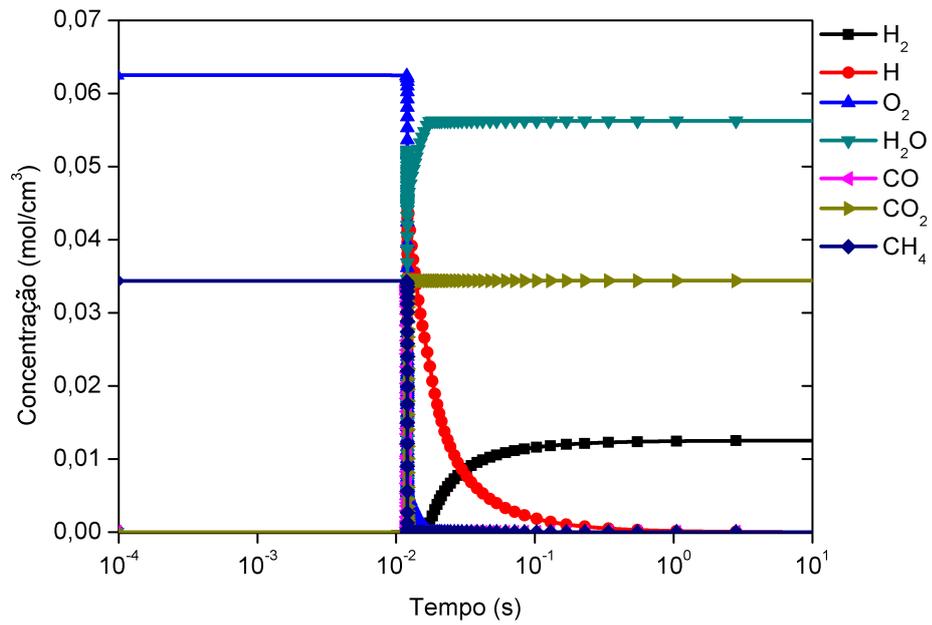


Figura 21: Simulação das concentrações do mecanismo reduzido do CH_4 em relação ao tempo.

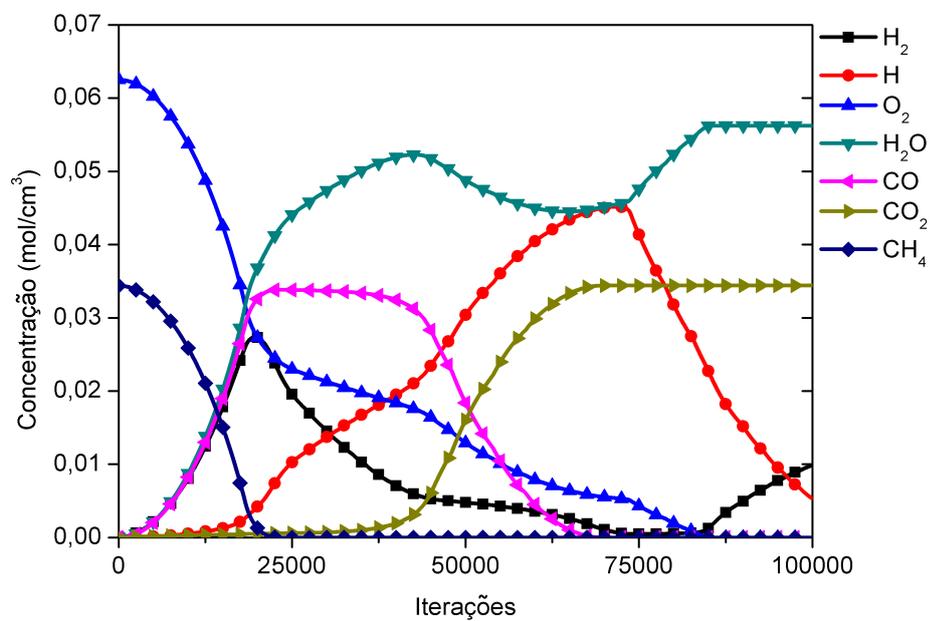


Figura 22: Simulação das concentrações do mecanismo reduzido do CH_4 em relação às iterações.

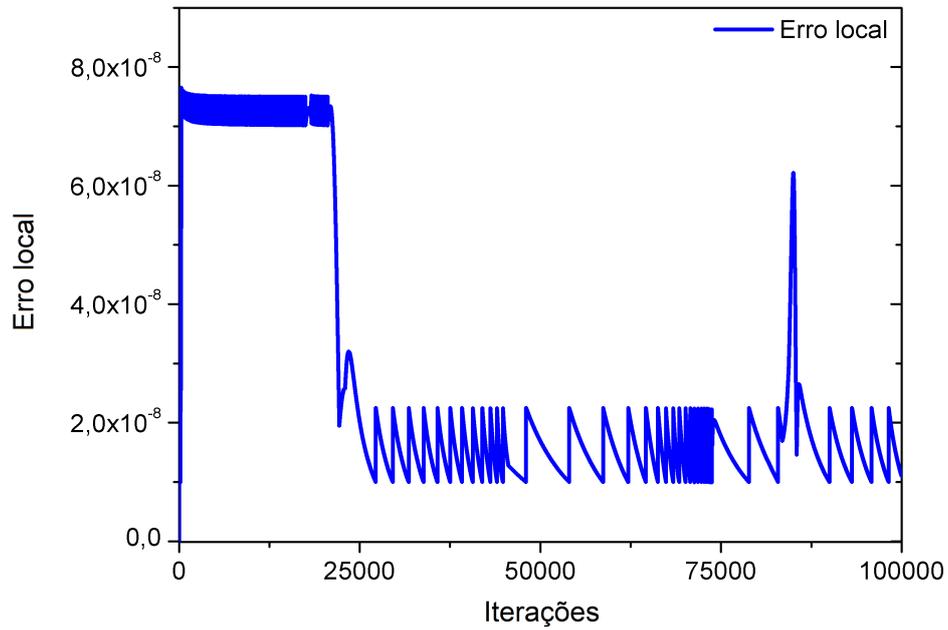


Figura 23: Erro local no decorrer do intervalo de integração do mecanismo do CH_4 .

A fração mássica inicial foi de 5,5% de CH_4 , e 94% de ar, composto por 22% de O_2 e 78% de N_2 . Os dados da fração mássica no decorrer do intervalo de integração constam na Figura 25. A comparação com a fração mássica em equilíbrio fornecida pelo Gaseq consta na Tabela 10.

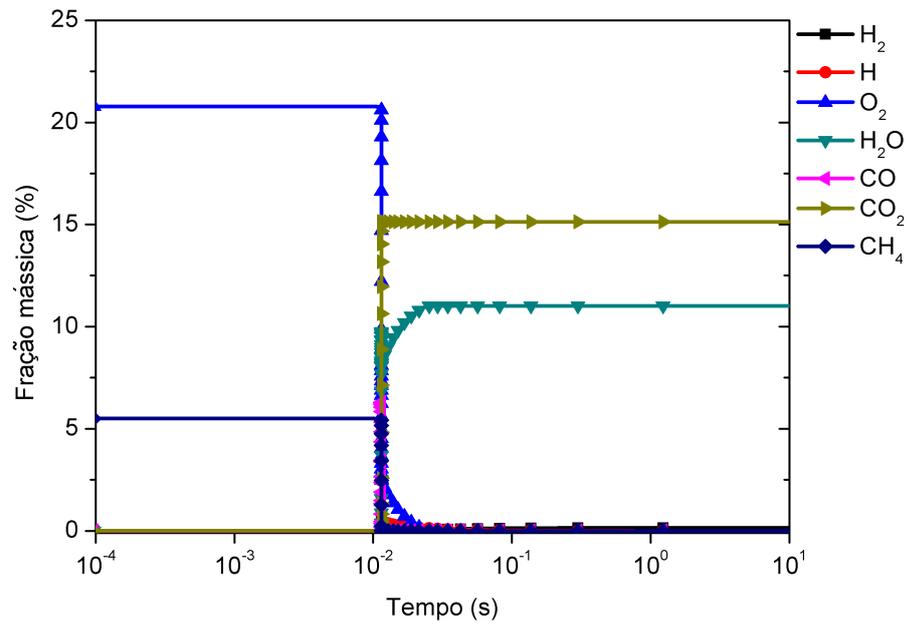


Figura 24: Fração mássica da combustão de CH_4 em relação ao tempo.

Tabela 9: Concentrações obtidas na integração do mecanismo reduzido para combustão de CH_4 .

Iterações	H_2	O_2	H	H_2O	CO	CO_2	CH_4
1	1×10^{-5}	0,0624969	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	1×10^{-5}	0,034375
2×10^4	0,027297	0,027315	0,004198	0,0367913	0,0325943	0,0005091	0,0012916
4×10^4	0,0070733	0,0183714	0,0195018	0,0519463	0,0324455	0,0019495	1×10^{-60}
6×10^4	0,0035695	0,0078931	0,0404387	0,0449817	0,0045242	0,0298708	1×10^{-60}
8×10^4	0,0005378	0,0019549	0,0317975	0,0523339	$4,84 \times 10^{-60}$	0,034395	1×10^{-60}
1×10^5	0,0098695	1×10^{-60}	0,0053146	0,05624	1×10^{-60}	0,034395	1×10^{-60}

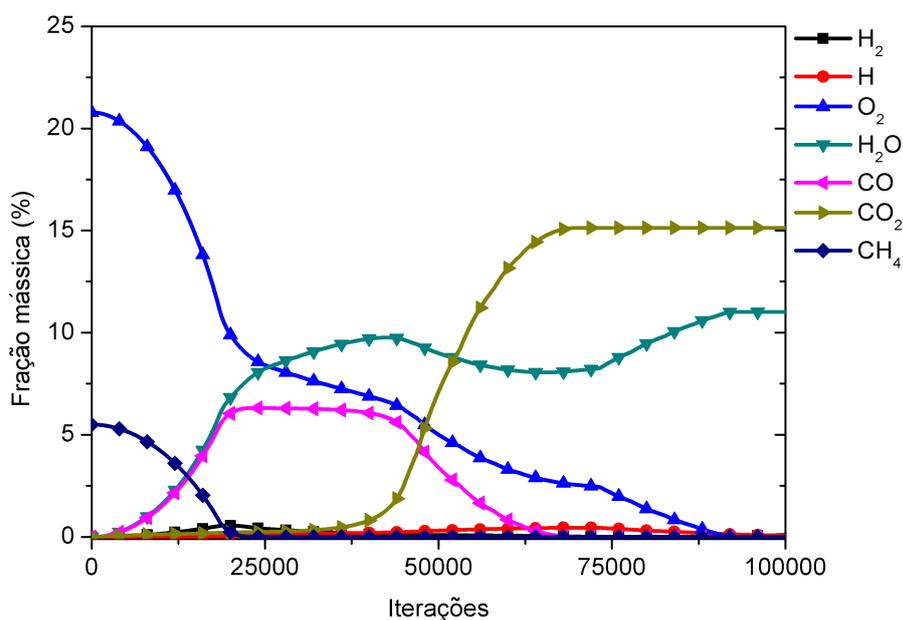


Figura 25: Fração mássica da combustão de CH_4 em relação às iterações.

Tabela 10: Comparação da fração mássica obtida na combustão do CH_4 com os resultados do Gaseq.

Espécie	Trabalho atual	Gaseq
H_2O	11,013%	12%
CO_2	15,132%	14%
O_2	0%	0,5%
N_2	72,6%	72,4%

Ao fazer a conversão para a fração molar, os dados iniciais são: 9,5% de CH_4 e 17,91% de O_2 . O gráfico da fração molar está apresentado na Figura 27. Nos gráficos de concentração molar e fração molar, obtém-se um resultado acima do predito para o radical hidrogênio (H). Esse resultado não prejudica o gráfico e os bons resultados comparativos para a fração mássica devido à massa molar dessa espécie ser muito pequena ($1g/mol$).

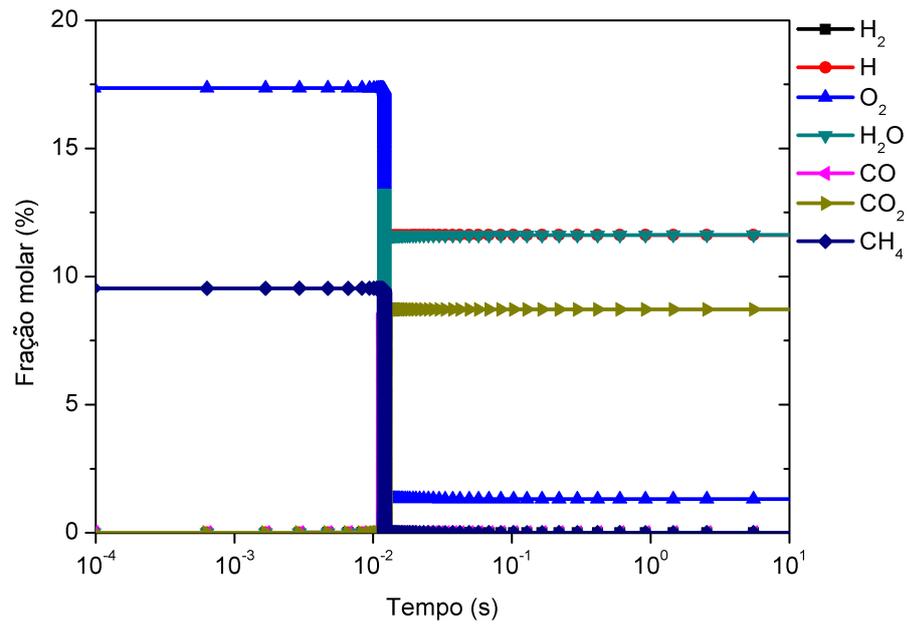


Figura 26: Fração molar da combustão de CH_4 em relação ao tempo.

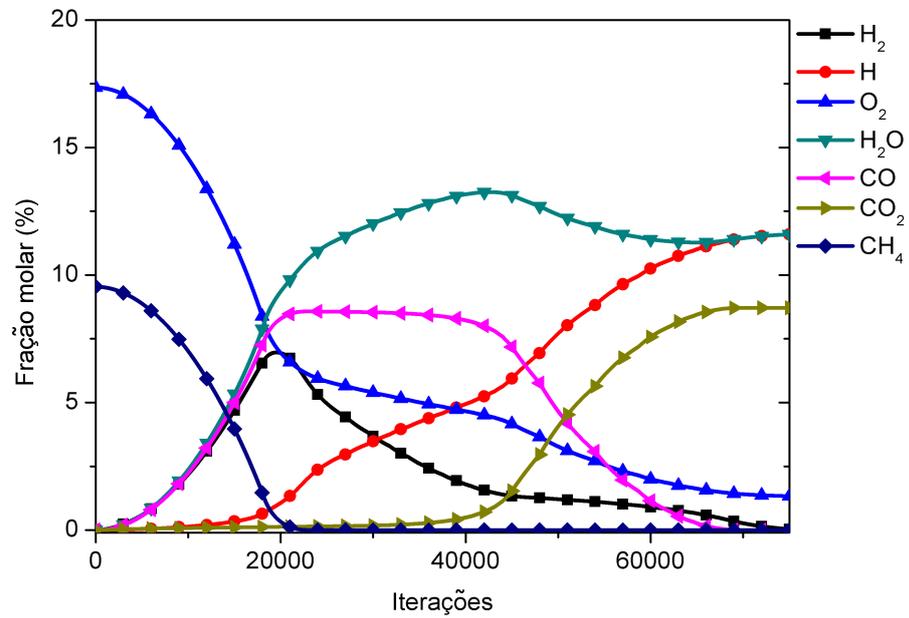


Figura 27: Fração molar da combustão de CH_4 em relação às iterações.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A seguir, são apresentados as conclusões desta dissertação por capítulo.

No Capítulo 2 foram apresentados os principais conceitos oriundos da cinética química e empregados neste trabalho. Foram abordadas as taxas de velocidade das reações bimoleculares e trimoleculares, a teoria da colisão e as suposições para o estado estacionário e equilíbrio parcial (ambas exemplificadas). Ainda, apresentou-se o mecanismo completo de combustão do hidrogênio, do monóxido de carbono, considerando os parâmetros fornecidos por MARINOV (1999), e o do metano apresentado por PETERS (1992). Construíram-se os sistemas de equações diferenciais que os representam constituídos por oito, onze e quinze espécies, respectivamente. A seguir, uma estratégia de quatro passos proposta por DE BORTOLI; ANDREIS (2012) foi aplicada em todos os mecanismos com o objetivo de moderar a rigidez dos sistemas. Em todos os casos, foi realizada uma análise assintótica para verificação do mecanismo reduzido.

Na combustão do metano, o mecanismo de quinze espécies e trinta e cinco reações foi reduzido para um mecanismo com quatro etapas e sete espécies. Para o monóxido de carbono reduziu-se um mecanismo de vinte e seis reações e onze espécies para um mecanismo com três etapas e seis espécies. Em relação à combustão do hidrogênio, o mecanismo esqueleto com vinte e uma reações e oito espécies foi reduzido para um mecanismo com duas etapas e quatro espécies. Esses resultados implicam em uma redução do tempo computacional de aproximadamente uma ordem de magnitude, já que o número de EDOs diminui nessa ordem.

No Capítulo 3, o método de Rosenbrock foi desenvolvido, incluindo suas condições para a quarta ordem e para a L-estabilidade. Em seguida, mostrou-se os parâmetros empregados no método, o cálculo da estimativa de erro e o procedimento para controle do incremento temporal. Para a verificação do código foram utilizados três modelos cinéticos: Gear, Bjurel e Robertson, que apresentam ordem de rigidez crescente. Os três modelos apresentaram resultados satisfatórios quando integrados com o método de Rosenbrock em comparação a outros métodos.

No Capítulo 4, apresentou-se os resultados numéricos para a combustão do hi-

drogênio, do monóxido de carbono e do metano. Para esses combustíveis foram fornecidos os gráficos de concentração molar, fração molar e fração mássica em relação ao tempo de integração. Ainda foram exibidos os gráficos do erro local e do passo de integração no decorrer do intervalo temporal. Por fim, para o hidrogênio e para o metano foram realizadas comparações dos dados em equilíbrio com os obtidos pelo software Gaseq, alcançando em ambos os casos resultados satisfatórios.

Acredita-se que o grande impacto deste trabalho é na contribuição qualitativa e quantitativa para o desenvolvimento de pesquisas que envolvam equações rígidas, especialmente na área da combustão, visto que a simulação numérica de mecanismos que representam esse fenômeno pode se tornar difícil já que envolve radicais altamente reativos, o que traz rigidez ao sistema. Desta forma, as simplificações utilizadas neste trabalho contribuem para a obtenção de bons resultados, com rigidez reduzida do sistema. Ainda, o método numérico apresentado aqui contém características que permitem redução no custo computacional e estabilidade que permite grande variação no passo temporal, o que pode representar um avanço em outras pesquisas.

Para trabalhos futuros, sugere-se aplicar o mesmo procedimento para mecanismos de moléculas maiores de biocombustíveis, tais como o metanol, o etanol e o biodiesel. Ainda, foram identificados outros assuntos que requerem um estudo mais aprofundado:

1. Os valores das velocidades específicas k dos mecanismos reduzidos para combustão que não dependam dos mecanismos completos requerem a otimização com relação a três parâmetros (A , β e E_A). Estudos preliminares nesta direção mostraram que métodos tradicionais de otimização não-linear têm sua convergência comprometida por causa da rigidez presente nesses mecanismos. Dessa forma, para obter os valores desses parâmetros e assim reduzir o custo computacional, faz-se necessário aplicar métodos de otimização capazes de lidar com essa característica dos sistemas.
2. 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, entre eles, alguns livres, como o Cantera. Todavia, é necessária uma atenta escolha de parâmetros e para isso, um estudo apropriado do software.
3. As concentrações iniciais mostram-se muito influentes para que haja o comportamento esperado nas simulações numéricas dos processos de combustão. Pequenas alterações fazem com que espécies intermediárias cresçam aceleradamente, o que gera variações nos valores esperados para o equilíbrio químico. Uma explicação para esse comportamento pode estar ligada à estabilidade do sistema de EDOs.

4. O crescente número de reações e espécies conforme o aumento da molécula de biocombustível parece impedir a resolução do sistema de EDOs de forma analítica. A simplificação analítica utilizada no software Gaseq baseada na minimização da energia livre (TRINDADE JÚNIOR, 2011), a decomposição de Adomian (ADOMIAN, 1986, 2013; DA SILVA et al., 2014) e a solução da lei de transferência de momento de Reichardt (LORENZETTI; VAZ; BORTOLI, 2010) servem como sugestão para o estudo.

Vários dos resultados contidos neste trabalho foram apresentados e/ou publicados em diversos eventos da área e constituem a base de trabalhos submetidos para publicação em periódicos. A lista de trabalhos consta no Apêndice B.

REFERÊNCIAS

ADOMIAN, G. Application of the decomposition method to the Navier-Stokes equations. **Journal of mathematical analysis and applications**, v.119, n.1-2, p.340–360, 1986.

ADOMIAN, G. **Solving frontier problems of physics: the decomposition method**. Springer Science & Business Media, 2013. v.60.

ALIM, M.; MALALASEKERA, W. Transport and chemical kinetics of H₂/N₂ jet flame: A flamelet modelling approach with NO_x prediction. **Journal of Naval Architecture and Marine Engineering**, v.2, n.1, p.33–40, 2005.

ANDREIS, G. S. L. **Solução via LES de chamas difusivas de metano, metanol e etanol**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BJUREL, G.; DAHLQUIST, G.; ODÉN, L.; LINDBERG, B.; LINDE, S. **Survey of stiff ordinary differential equations**. Stockholm Univ. Royal Inst. Technol. Inst. Inform., 1970.

BRASIL. **Pretendida Contribuição Nacionalmente Determinada para consecução do objetivo da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima**. Ministério do Meio Ambiente. Brasília, 2015. 10p.

BUI, T. D. On an L-stable method for stiff differential equations. **Information Processing Letters**, v.6, p.158–161, 1977.

BUI, T. D. Some A-stable and L-stable methods for the numerical integration of stiff ordinary differential equations. **Journal of the ACM**, v.26, n.3, p.483–493, 1979a.

BUI, T. D. A note on the Rosenbrock procedure. **Mathematics of Computation**, v.33, n.147, 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, n.5, p.355–358, 1979.

BUTCHER, J. C. Implicit Runge-Kutta processes. **Mathematics of Computation**, v.18, n.85, p.50–64, 1964.

CASH, J. On the integration of stiff systems of ODEs using extended backward differentiation formulae. **Numerische Mathematik**, v.34, n.3, p.235–246, 1980.

CASH, J. The integration of stiff initial value problems in ODEs using modified extended backward differentiation formulae. **Computers & Mathematics with Applications**, v.9, n.5, p.645–657, 1983.

CHAMOUSIS, R. Hydrogen: Fuel of the future. **The Scientific Research Society**, 2000.

CHANG, R. **Química Geral**. McGraw Hill Brasil, 2009.

CURTISS, C.; HIRSCHFELDER, J. Integration of stiff equations. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, n.38, p.235–243, 1952.

DA SILVA, M. W.; LEITE, S. B.; VILHENA, M.; BODMANN, B. On an analytical representation for the solution of the neutron point kinetics equation free of stiffness. **Annals of Nuclear Energy**, v.71, p.97–102, 2014.

DAHLQUIST, G. G. A special stability problem for linear multistep methods. **BIT Numerical Mathematics**, v.3, n.1, p.27–43, 1963.

DE BORTOLI, A.; ANDREIS, G. S. L. Asymptotic analysis for coupled hydrogen, carbon monoxide, methanol and ethanol reduced kinetic mechanisms. **Latin American Applied Research**, v.42, n.3, p.299–304, 2012.

DE BORTOLI, A. L.; ANDREIS, G. S. L.; PEREIRA, F. **Modeling and Simulation of Reactive Flows**. Elsevier, 2015.

DEMIRBAS, A. Biofuels securing the planets future energy needs. **Energy Conversion and Management**, v.50, n.9, p.2239–2249, 2009.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an introduction**. John Wiley & Sons, 2011.

DOVE, J. E.; WARNATZ, J. Calculation of burning velocity and flame structure in methanol–air mixtures. **Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie**, v.87, n.11, p.1040–1044, 1983.

GEAR, C. Simultaneous numerical solution of differential-algebraic equations. **IEEE transactions on circuit theory**, v.18, n.1, p.89–95, 1971.

HAIRER, E.; NORSETT, S. P.; WANNER, G. **Solving ordinary differential equations I: Nonstiff problems**. Springer, 1987. v.1.

KARLSSON, T. Manual básico de biogás. **Lajeado: Univates**, 2014.

LAMBERT, J. The initial value problem for ordinary differential equations. **The State of the Art in Numerical Analysis**, p.451–500, 1977.

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

LAMBERT, J. D. **Numerical Methods for Ordinary Differential Equations: The Initial Value Problem**. Wiley, 1991. XIX + 388p.

LEUNG, K.; LINDSTEDT, R. Detailed kinetic modeling of C1–C3 alkane diffusion flames. **Combustion and Flame**, v.102, n.1-2, p.129–160, 1995.

LI, J.; KAZAKOV, A.; DRYER, F. L. Experimental and numerical studies of ethanol decomposition reactions. **The Journal of Physical Chemistry A**, v.108, n.38, p.7671–7680, 2004.

LI, S.; WILLIAMS, F. NO_x formation in two-stage methane–air flames. **Combustion and Flame**, v.118, n.3, p.399–414, 1999.

LORENZETTI, G. S.; VAZ, F. A.; BORTOLI, I. L. An analytical solution for hydrogen/nitrogen jet diffusion flames. **Mecânica Computacional**, v.29, p.2399–2405, 2010.

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.

MERRIAM-WEBSTER. **Merriam-Webster's collegiate dictionary**. Merriam-Webster, 2004.

NAGY, A.; TÓTH, J.; PAPP, D. **Reaction Kinetics: Exercises, Programs and Theorems**, Mathematical and Computational Chemistry. Springer, New York, 2014.

NORTON, T. S.; DRYER, F. L. Toward a comprehensive mechanism for methanol pyrolysis. **International Journal of Chemical Kinetics**, v.22, n.3, p.219–241, 1990.

PACZKO, G.; LEFDAL, P.; PETERS, N. Reduced reaction schemes for methane, methanol and propane flames. **Symposium (International) on Combustion**, v.21, n.1, p.739–748, 1988.

PETERS, N. Systematic reduction of flame kinetics- Principles and details. **Dynamics of reactive systems. Part 1: Flames**, p.67–86, 1988.

PETERS, N. **Fifteen Lectures on Laminar and Turbulent Combustion**. Aachen, Germany, 1992.

ROBERTSON, H. The solution of a set of reaction rate equations. **Numerical Analysis: an Introduction**, p.178–182, 1966.

ROSENBROCK, H. Some general implicit processes for the numerical solution of differential equations. **The Computer Journal**, v.5, n.4, p.329–330, 1963.

SARTORI, L. M. **Métodos para resolução de EDOs stiff resultantes de modelos químicos atmosféricos**. 2014. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade de São Paulo.

SAXENA, P.; WILLIAMS, F. A. Numerical and experimental studies of ethanol flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.31, n.1, p.1149–1156, 2007.

SHAMPINE, L.; GEAR, C. A user's view of solving stiff ordinary differential equations. **SIAM Review**, v.21, n.1, p.1–17, 1979.

SILVA, D. V. A. d. **Aprimoramento de métodos numéricos para a integração numérica de sistemas algébrico-diferenciais**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) — Universidade Federal do Rio de Janeiro.

TRINDADE JÚNIOR, V. N. **Aplicação do método da minimização da energia de Gibbs no cálculo de equilíbrio químico e de fases em sistemas eletrolíticos**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Universidade Estadual de Campinas.

TURÁNYI, T.; TOMLIN, A. S. **Analysis of kinetic reaction mechanisms**. Springer, 2014.

URNS, S. R. **An introduction to combustion**. Boston: McGraw Hill, 2000.

VAZ, F. A.; DE BORTOLI, A. A new reduced kinetic mechanism for turbulent jet diffusion flames of bioethanol. **Applied Mathematics and Computation**, v.247, p.918–929, 2014.

WANG, W.; ROGG, B.; WILLIAMS, F. Reduced kinetic mechanisms for wet CO flames. In: **Reduced Kinetic Mechanisms for Applications in Combustion Systems**. Springer, 1993. p.44–57.

WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. **Combustion**. Springer, 2006. v.4.

WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. Prediction of laminar flame properties of methanol-air mixtures. **Combustion and Flame**, v.37, p.171–192, 1980.

WESTBROOK, C. K.; MIZOBUCHI, Y.; POINSOT, T. J.; SMITH, P. J.; WARNATZ, J. Computational combustion. **Proceedings of the Combustion Institute**, v.30, n.1, p.125–157, 2005.

WILLIAMS, F. A. **Combustion Theory**: the fundamental theory of chemical reacting flow systems. Addison-Wesley, 1965. 699p.

APÊNDICE A CONCEITOS ELEMENTARES

A.1 Rigidez

LAMBERT (1977) ilustrou essa importante característica de sistemas de equações diferenciais ordinárias através do exemplo a seguir.

Supondo que se deseja modelar as reações



Dessa forma, têm-se:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \quad (106)$$

em que $[A] = [A]^0$ em $t = 0$, t é o tempo e $[A]$ é a concentração de A .

Pode-se definir $y_1 = ([A] - [A]^{eq})/([A]^0 - [A]^{eq})$ em que $[A]^{eq}$ é o valor de equilíbrio de $[A]$ ($t \rightarrow \infty$). A equação (106) se torna:

$$\frac{dy_1}{dt} = -(k_1 + k_2)y_1, \quad y_1 = 1 \text{ em } t = 0. \quad (107)$$

Se $k_1 = 1000$ e $k_2 = 1$, então a solução de (107) é:

$$y_1 = e^{-1001t}. \quad (108)$$

Então, ao usar o método de Euler para resolver a equação (107):

$$h < \frac{1}{1001} \quad (109)$$

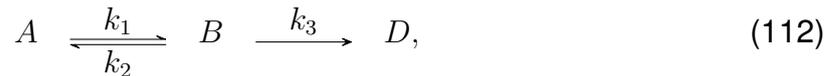
para obter estabilidade. O tempo necessário para observar a evolução completa da solução é pequeno. Se o objetivo for analisar o modelo da reação $B \xrightarrow{k_3} D$, obtém-se:

$$\frac{d[B]}{dt} = -k_3[B], \quad [B] = [B]^0 \text{ em } t = 0. \quad (110)$$

Se $k_3 = 1$ e $y_2 = [B]/[B]^0$, então a solução de (110) é:

$$y_2 = e^{-t}. \quad (111)$$

Ao aplicar o método de Euler em (110), então $h < 1$ para obter estabilidade. O tempo necessário para acompanhar a evolução total da solução é longo se comparado ao de (107). Ao supor então o modelo



as equações que o governam são

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \quad (113)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - (k_2 + k_3)[B] \quad (114)$$

$$[A] = [A]^0, \quad [B] = 0 \text{ em } t = 0. \quad (115)$$

O sistema pode ser escrito como

$$\frac{dy}{dt} = Qy = f, \quad y(0) = [1, 0]^T \quad (116)$$

em que T é a transposta e

$$y = \begin{bmatrix} \frac{[A]}{[A]^0} & \frac{[B]}{[A]^0} \end{bmatrix}^T, \quad (117)$$

$$Q = \begin{bmatrix} -k_1 & k_2 \\ k_1 & -(k_2 + k_3) \end{bmatrix},$$

$$f = [f_1, f_2]^T.$$

A solução de (116) é:

$$y_1 = \frac{1000}{1001}e^{-1001t} + \frac{1}{1001}e^{-t}, \quad (118)$$

$$y_2 = -\frac{1000}{1001}e^{-1001t} + \frac{1000}{1001}e^{-t}.$$

Nesse caso, y_1 decai muito rapidamente enquanto y_2 precisa de um intervalo de tempo maior para traçar toda sua evolução. Se a equação (116) fosse resolvida pelo método de Euler,

$$h < \frac{1}{|\bar{\lambda}|} \quad (119)$$

em que $|\bar{\lambda}|$ é o valor absoluto do maior autovalor de Q . Segundo LAMBERT (1977), em sistemas de equações o maior passo de integração é governado pelo maior autovalor, enquanto o tempo de integração para a evolução total da solução é governado

pelo menor autovalor (menor taxa de decaimento). Essa propriedade dos sistemas é chamada de *stiffness* ou rigidez e pode ser quantificada pelo raio de rigidez:

$$\frac{Re(\bar{\lambda})}{Re(\lambda)} \gg 1, \quad Re(\lambda_i) < 0, \quad i = 1, \dots, m \quad (120)$$

em que m é o número de equações no sistema.

Normalmente, um raio de rigidez até 20 não é *stiff*, de 10^3 é *stiff* e em torno de 10^6 é chamado muito *stiff* (LAMBERT, 1977). Ao avaliar o sistema (116), têm-se $\frac{1001}{1} \simeq 10^3$, então o sistema é *stiff*.

Para problemas não-lineares, a rigidez é baseada nos autovalores da matriz jacobiana e aplica-se apenas a um tempo específico, podendo mudar com o tempo. Essa característica dos sistemas é importante para que seja aplicado um método que se comporta bem perante à magnitude da rigidez.

Uma das definições mais clássicas encontradas na literatura é a de LAMBERT (1977):

Definição 8 *Se um método numérico com uma região finita de estabilidade absoluta, aplicada a um sistema com quaisquer condições iniciais, forçado a usar em um certo intervalo de integração um comprimento de passo excessivamente pequeno em relação à suavidade da solução exata nesse intervalo, então o sistema é dito ser rígido nesse intervalo.*

Porém o conceito de rigidez não é único. Há outras características – que contém contra-exemplos – exibidas em problemas *stiff*:

- Um sistema de coeficientes constantes lineares é rígido se todos os seus autovalores tiverem uma parte real negativa e a razão de rigidez for grande.
- A rigidez ocorre quando os requisitos de estabilidade, e não os de precisão, restringem o comprimento do passo.
- A rigidez ocorre quando alguns componentes da solução decaem muito mais rapidamente do que outros.

A.2 Métodos iterativos

Alguns métodos, utilizados no decorrer do trabalho, serão definidos a seguir:

Definição 9 *O processo iterativo de Euler, aplicado ao problema escalar $F(y) = 0$, $F: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, é dado por:*

$$y^{[n+1]} = y^{[n]} + hF(y^{[n]}), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (121)$$

Definição 10 O processo iterativo de Newton-Raphson (ou iteração de Newton), aplicado ao problema escalar $F(y) = 0$, $F : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$, é dado por:

$$y^{[n+1]} = y^{[n]} - \frac{F(y^{[n]})}{F'(y^{[n]})}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (122)$$

De forma análoga, o processo iterativo de Newton-Raphson aplicado a um sistema de equações, $F(y) = 0$, $F : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$, resulta em:

$$y^{[n+1]} = y^{[n]} - J_F^{-1}(y^{[n]})F(y^{[n]}), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (123)$$

em que $J_F(y) = (\partial F / \partial y)(y)$ é a matriz jacobiana de F .

Definição 11 O método iterativo de Sobre-Relaxações Sucessivas (SRS) é dado por:

$$y^{[n]} = (1 - \delta)y^{[n-1]} + \frac{\delta}{s_{ii}} \left(b_i - \sum_{j=1}^{i-1} s_{ij}y_j^{[n]} - \sum_{j=i+1}^N s_{ij}y_j^{[n-1]} \right), \quad i = 1, \dots, N \text{ e } n = 0, 1, 2, \dots \quad (124)$$

com n sendo o número de iterações, N o número de equações presentes no sistema e δ um fator de relaxação com $0 < \delta < 2$. Quando $\delta < 1$ o método é classificado como de sub-relaxação, se $\delta = 1$ o método é denominado Gauss-Seidel, e se $\delta > 1$ o método é classificado como de sobre-relaxação.

A.3 Conceitos químicos

Nesta seção são apresentadas definições químicas que são utilizadas no decorrer do trabalho, baseadas nas seguintes referências: TURNS (2000) e CHANG (2009).

As unidades referentes às massas atômicas fornecem uma escala relativa para as massas dos elementos químicos. A massa dos átomos é muito pequena e não existe instrumento que permita a sua medição direta em unidades de massa. Como em situações reais as amostras são constituídas por um número muito grande de átomos, é pertinente utilizar uma unidade que permita sua melhor descrição. Na química, os átomos e moléculas são medidos em mols.

Definição 12 No sistema SI, o mol é a quantidade de substância que contém tantas entidades elementares (átomos, moléculas ou outras partículas) quantas existem em, exatamente, 12g do isótipo carbono-12 (CHANG, 2009).

O número de átomos existente em 12g de carbono-12 foi estabelecido experimentalmente e denomina-se Número de Avogadro (N_{AV}), sendo $N_{AV} = 6,0221367 \times 10^{23}$. Dessa forma, 1 mol de átomos de hidrogênio contém $6,022 \times 10^{23}$ átomos de hidrogênio. A Figura apresenta amostras contendo 1 mol de vários elementos comuns.

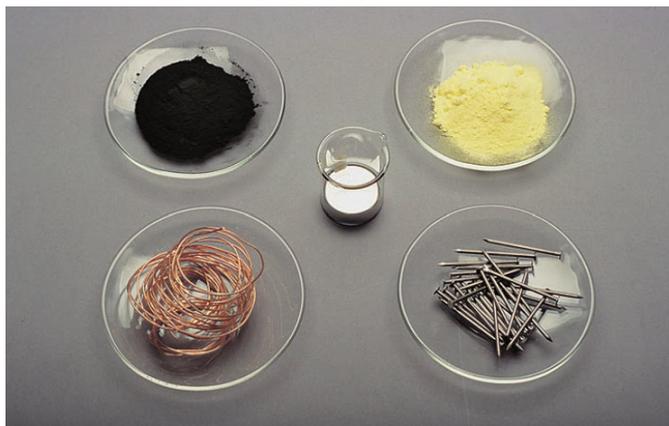


Figura 28: Um mol de cada um dos seguintes elementos comuns: carbono (carvão em pó), enxofre (pó amarelo), ferro (pregos), cobre (fios) e mercúrio (metal líquido prateado). Fonte: CHANG (2009).

Ao conhecer as massas atômicas dos átomos constituintes de uma molécula, é possível calcular a massa dessa molécula.

Definição 13 *A massa molecular (ou peso molecular) é a soma das massas atômicas (na unidade u) dos átomos da molécula.*

Dessa forma, pode-se calcular a massa molar como sendo o produto entre a massa molecular e a constante de Avogadro (N_{AV}). O valor numérico entre as massas é o mesmo, porém a unidade de medida é diferente. Por exemplo, a massa molecular da água é $18,015u$, enquanto que a massa molar da água é $18,015g/mol$.

Definição 14 *A fração molar é uma quantidade adimensional que exprime a razão entre o número de mols de um componente e o número de mols de todos os componentes presentes (CHANG, 2009). Em geral, a fração molar X do componente i em uma mistura é dada por*

$$X_i = \frac{n_i}{n_T}, \quad (125)$$

na qual n_i e n_T são o número de mols do componente i e o número total de mols presente, respectivamente.

Definição 15 *A fração mássica da espécie i , Y_i , é a quantidade de massa da espécie i comparada à massa total da mistura*

$$Y_i = \frac{m_i}{m_T}, \quad (126)$$

na qual m_i e m_T são a massa da espécie i e massa total da mistura, respectivamente.

Percebe-se que, por definição, a soma das frações molares (ou mássicas) deve ser um, isto é:

$$\sum_i X_i = 1, \quad (127)$$

$$\sum_i Y_i = 1. \quad (128)$$

Frações mássicas e molares podem ser convertidas entre si usando as massas moleculares das espécies de interesse na mistura:

$$X_i = Y_i \frac{MW_T}{MW_i}, \quad (129)$$

$$Y_i = X_i \frac{MW_i}{MW_T}. \quad (130)$$

em que MW_i é a massa molecular da espécie e MW_T é a massa molecular da mistura. A massa molecular da mistura (MW_T) pode ser calculada desde que conhecidas as frações mássicas ou molares:

$$MW_T = \sum_i X_i MW_i, \quad (131)$$

$$MW_T = \frac{1}{\sum_i (Y_i / MW_i)}. \quad (132)$$

Definição 16 *O equilíbrio químico descreve o estado em que as velocidades das reações direta e inversa são iguais e as concentrações das espécies se mantêm inalteradas no decorrer do tempo.*

Definição 17 *Um reagente é uma substância (elemento ou composto) que é consumida no decorrer de uma reação química.*

Definição 18 *Um produto de reação é uma substância formada no decorrer de uma reação química, obtida a partir da combinação dos reagentes.*

Definição 19 *Estequiometria é o cálculo que permite relacionar quantidades de reagentes e produtos, que participam de uma reação química com o auxílio das equações químicas correspondentes.*

Definição 20 *Energia de ativação é a menor quantidade de energia necessária que deve ser fornecida aos reagentes para a formação do complexo ativado e para a ocorrência da reação.*

Definição 21 *Catalisador é a substância que pode acelerar a velocidade de uma reação sem que seja consumida. O catalisador diminui a energia de ativação, mas não afeta os valores de energia dos reagentes e produtos.*

APÊNDICE B PRODUÇÃO CIENTÍFICA

A partir da pesquisa realizada durante o andamento deste trabalho, diversos trabalhos foram publicados. Destaca-se que o trabalho "Análise numérica da concentração de H₂ no mecanismo de reação do sistema H₂-O₂", apresentado no XVIII ENPOS - Encontro de Pós-Graduação de 2016, recebeu destaque com o 2º lugar na área de Ciências Exatas e da Terra na II Semana de Ensino, Pesquisa e Extensão realizada na UFPel.

- Periódico - Situação: aceito.

1. QUADROS, R. S.; SEHNEM, R.; BUSKE, D.; DE BORTOLI, A. L. Asymptotic Analysis of Stoichiometric Hydrogen-Air Flames. International Journal Of Development Research, Nova Deli, v. 7, n. 7, p.14008-14016, jul. 2017. Disponível em: <<http://www.journalijdr.com/asymptotic-analysis-stoichiometric-hydrogen-air-flames>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

- Anais de Evento

1. SEHNEM, R.; QUADROS, R. S.; DE BORTOLI, A. L. Carbon monoxide combustion simulation by reduced mechanism. In: ABCM INTERNATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING. Curitiba, 2017. Anais do 24th COBEM. Curitiba: ABCM, 2017.
2. SEHNEM, R.; QUADROS, R. S. Simulação numérica de EDOs extremamente rígidas via Método de Rosenbrock: a combustão do metano. In: ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO UFPel. Pelotas, 2017. Anais do ENPOS. Pelotas: UFPel, 2017. Disponível em: <<https://wp.ufpel.edu.br/enpos/anais/anais-2017/>>. Acesso em: 19 fev. 2018.
3. TEIXEIRA, R. T. ; KAUFMANN, L. M. ; SEHNEM, R. ; BUSKE, D. ; QUADROS, R. S. . Análise assintótica para a combustão do monóxido de carbono por mecanismo reduzido. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica.

Pelotas, 2017. Anais do XXVI Congresso de Iniciação Científica. Pelotas: UFPel, 2017. Disponível em: <<https://wp.ufpel.edu.br/cic/anais/anais-2017/>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

4. KAUFMANN, L. M. ; TEIXEIRA, R. T. ; SEHNEM, R. ; QUADROS, R. S. ; BUSKE, D. . Modelagem das concentrações das espécies na combustão do hidrogênio via mecanismo reduzido. In: XXVI Congresso de Iniciação Científica. Pelotas, 2017. Anais do XXVI Congresso de Iniciação Científica. Pelotas: UFPel, 2017. Disponível em: <<https://wp.ufpel.edu.br/cic/anais/anais-2017/>>. Acesso em: 19 fev. 2018.
5. SEHNEM, R.; QUADROS, R. S; BUSKE, D.; DE BORTOLI, A. L. Modelagem do mecanismo reduzido da combustão do hidrogênio com injeção contínua. In: ENCONTRO NACIONAL DE MODELAGEM COMPUTACIONAL. Nova Friburgo, 2017. Anais do ENMC. Nova Friburgo: UERJ, 2017.
6. SEHNEM, R.; QUADROS, R. S; BUSKE, D. Método numérico para solução de EDOs rígidas na modelagem de reações químicas. In: ENCONTRO NACIONAL DE MODELAGEM COMPUTACIONAL. Nova Friburgo, 2017. Anais do ENMC. Nova Friburgo: UERJ, 2017.
7. SEHNEM, R.; QUADROS, R. S. Análise numérica da concentração de H₂ no mecanismo de reação do sistema H₂-O₂. In: ENCONTRO DE PÓS-GRADUAÇÃO UFPEL. Pelotas, 2016. Anais do ENPOS. Pelotas: UFPel, 2016. Disponível em: <<https://wp.ufpel.edu.br/enpos/anais/anais-2016/>>. Acesso em: 19 fev. 2018.
8. SEHNEM, R.; QUADROS, R. S. Análise assintótica para os mecanismos completo e reduzido para a combustão do hidrogênio. In: ENCONTRO NACIONAL DE MODELAGEM COMPUTACIONAL. João Pessoa, 2016. Anais do ENMC. João Pessoa: UFPB, 2016.

Modelagem numérica para a obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano – Rafaela Sehnem



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Instituto de Física e Matemática

Programa de Pós-Graduação em Modelagem Matemática



Dissertação

Modelagem numérica para a obtenção de mecanismos reduzidos via método de Rosenbrock: a combustão do metano

RAFAELA SEHNEM

Pelotas, 2018