



“Estudo da formação e destruição de óxidos de azoto
em chamas de hidrogénio e/ou hidrocarbonetos com
ou sem presença de compostos azotados”

Pedro Miguel Domingos de Azevedo

Mestre em Engenharia Mecânica pela Universidade
Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico

Dissertação submetida para obtenção do grau de
Doutor em Ciências de Engenharia

Julho de 2007

Este trabalho é dedicado aos meus pais que sempre me incentivaram e disponibilizaram todas as condições para que eu pudesse estudar e obter a mais alta qualificação académica.

Agradecimentos

Como este trabalho não poderia ter sido realizado sem o auxílio de diversas pessoas, deixa-se, aqui, uma palavra de agradecimento a todos os que permitiram levar este trabalho por diante, mas em especial:

Ao Professor Carlos Pinho, meu orientador, pela orientação científica, frequentes deslocações a Lisboa, disponibilidade e solicitude na resolução dos problemas que lhe fui colocando.

À Doutora Isabel Cabrita, directora do DEECA e minha co-orientadora, e ao Doutor Ibrahim Gulyurtlu, a disponibilização dos meios para a realização deste trabalho, bem como pela sua pronta disponibilidade sempre que solicitada.

Ao Mestre Teodoro Trindade, pelos esclarecimentos e orientações em que, devido ao seu trabalho, me abriu perspectivas e pela discussão aberta sobre diversos problemas decorrentes de um trabalho deste tipo, principalmente nas partes respeitantes ao trabalho numérico.

Ao Mestre Mário Dias, pela disponibilidade, acompanhamento do trabalho e revisão de algumas partes, bem como por agradáveis trocas de ideias.

Ao Eng. João Seabra e Barros pela leitura do manuscrito e correcções propostas, principalmente, na descrição do trabalho analítico.

Ao Mestre Rui André, pelas várias discussões e ajuda, principalmente, em problemas computacionais decorrentes de um trabalho deste tipo.

Aos Engs. Valter Ferreira e Carlos Vilela, pelo apoio prestado nos ensaios experimentais. O primeiro na fase preliminar e por todas as explicações relativas ao trabalho analítico, o segundo pela disponibilidade apresentada em apoiar a fase final deste trabalho.

Às Dras. Márcia Freire e Susana Gomes pelos esclarecimentos relacionados com a parte analítica do trabalho.

Ao Doutor Pedro Abelha, pelo auxílio solícito prestado na parte experimental e pelo material disponibilizado.

Agradecimentos

Ao Eng. Carlos Franco, pela disponibilização de recursos que se verificaram indispensáveis à prossecução dos objectivos deste trabalho.

À Eng.^a Elvira Oliveira, pelos diversos esclarecimentos prestados e pela disponibilização de diversos recursos materiais.

Às Doutoradas Filomena Pinto e Helena Lopes e à Eng.^a Ana Teresa Crujeira pela disponibilização de recursos, humanos e/ou materiais, afectos às suas unidades.

À Doutora Paula Costa, pelas explicações sobre a análise de cromatogramas, bem como, pela definição de um método específico para este trabalho.

Ao Doutor Mário Costa e ao Sr. Manuel Pratas, do Departamento de Engenharia Mecânica do Instituto Superior Técnico, pela disponibilização do acesso a equipamento para soldadura de termopares capilares, bem como pelos esclarecimentos sobre a técnica de soldadura.

À Eng.^a Teresa Ferraz, do Laboratório de Caracterização de Materiais do INETI, pela imagens de microscopia óptica de reflexão que permitiram determinar o diâmetro interno das agulhas utilizadas no queimador.

À Biblioteca do DEECA, nas pessoas das Sras. Fátima Santos e Violante Caetano, e à Dr.^a Sandra Calisto, do Laboratório de Análises Ambientais e de Controlo de Qualidade do INETI, pela disponibilização de importantes recursos documentais.

Ao Sr. Cruchinho Nunes, pela pronta disponibilidade em prestar auxílio técnico com todos os problemas relacionados com a bancada de ensaios.

Ao Doutor Ibrahim Gulyurtlu e ao meu amigo Edgar Carvalho que tiveram a amabilidade de olhar para as tentativas de tradução do Resumo, respectivamente, para inglês e francês.

Por fim, mas não menos importante, à Cláudia, por todo o esforço, apoio e amor que me permitiram encontrar as condições necessárias para a realização de um trabalho deste tipo.

Resumo

Na década de 90, a Organização Mundial de Saúde actualizou as suas “Orientações da qualidade do ar para Europa” (WHO, 2000), para fornecer informação detalhada sobre os efeitos adversos à saúde humana, decorrentes da exposição aos diferentes poluentes atmosféricos. Determinados compostos, como o dos óxidos de azoto, os compostos orgânicos voláteis, os nitratos de peroxiacetilo e os aldeídos, quando reagem com a luz solar produzem o designado *smog* fotoquímico, cuja principal consequência é a presença de ozono na troposfera. Entre outras consequências nefastas, os óxidos de azoto encontram-se entre os principais agentes nocivos que constituem o *smog* fotoquímico (Broekhuizen, 2002).

O presente trabalho visa o estudo da formação e destruição de óxidos de azoto em chamas de hidrogénio e/ou hidrocarbonetos com ou sem presença de compostos azotados, através da definição de um mecanismo cinético reduzido, para utilização em aplicações de CFD. Desta forma, esta investigação foi realizada através de um trabalho multidisciplinar com componentes experimental e numérica.

O trabalho laboratorial incidiu no estudo de parâmetros que influenciam a combustão de hidrocarbonetos e a formação e destruição de NO_x , através da análise dos efeitos da razão de equivalência, composição do combustível e presença com ou sem adição de compostos azotados.

As espécies consideradas na alimentação do sistema foram o metano, o hidrogénio, o oxigénio e o árgon e as dopagens, quando existentes, foram efectuadas com amónia e monóxido de azoto, a variar de 500 a 1000 ppmv. Estes ensaios foram realizados numa instalação montada, especificamente, para este trabalho, e abrangeram chamas laminares com razões de equivalência a variar de 0,8 a 1,2.

Os resultados foram obtidos através da monitorização dos gases em chama, o que se conseguiu através da extracção de amostras a diferentes distâncias axiais do centro do queimador, a variarem de 10 a 30 mm, e do cálculo quer da temperatura quer da velocidade dos gases queimados.

Os produtos da combustão como oxigénio, hidrogénio, monóxido e dióxido de carbono, metano e outros hidrocarbonetos foram medidos por cromatografia em fase gasosa, os óxidos de azoto foram quantificados num analisador de gases por célula electroquímica e o cianeto de hidrogénio e a amónia foram medidos em solução aquosa por eléctrodos selectivos.

A dificuldade em utilizar mecanismos cinéticos detalhados em aplicações tridimensionais de escoamento com reactividade conduziu a componente numérica deste trabalho a incluir não só a proposta de um mecanismo cinético reduzido e respectiva validação, como também a determinação das propriedades físicas das espécies químicas envolvidas, através de métodos de estimativa.

O mecanismo cinético reduzido foi testado contra três mecanismos cinéticos detalhados e um mecanismo reduzido, por meio da aplicação unidimensional Chemkin, através de parâmetros como a distribuição da composição dos gases, perfis de temperatura e de velocidade em função da distância axial ao queimador e do tempo de residência. Nos ensaios efectuados, o mecanismo proposto apresentou boa concordância com os mecanismos detalhados e melhores resultados que o mecanismo reduzido testado.

O mecanismo cinético reduzido proposto foi implementado, tal como as propriedades físicas das suas espécies químicas, na aplicação de dinâmica de fluidos computacional, Fluent. Nesta aplicação, o escoamento reactivo foi estudado com morfologia tridimensional e validado em comparação com os ensaios experimentais com resultados bastante bons no que respeita à oxidação do metano e com tendências interessantes quanto aos óxidos de azoto. O mecanismo necessita de ser melhorado de forma a representar quantitativamente a formação/destruição dos óxidos de azoto.

Como resultado, foi obtido um mecanismo cinético reduzido, com menos de 50 reacções químicas, capaz de representar a combustão de hidrogénio e/ou metano com inclusão da química do azoto e a extensão deste trabalho a outros hidrocarbonetos não deverá aumentar significativamente o número de reacções nem de espécies químicas.

Palavras-chave: combustão, dinâmica de fluidos computacional, cinética química, óxidos de azoto, chamas laminares.

Abstract

In the nineties, the World Health Organization updated their “Air Quality Guidelines for Europe” (WHO, 2000) with the objective to provide detailed information on atmospheric pollutants and their adverse effects on human health. Consequence of exposure to compounds as the nitrogen oxides, volatile organic compounds (VOC), peroxyacetylnitrates (PAN) and aldehydes, upon reacting with solar light, produce the photochemical smog along with the formation the tropospheric ozone. Among other undesirable consequences, the nitrogen oxides act as main harmful precursors for the formation of the photochemical smog (Broekhuizen, 2002).

This work aims at studying the formation of nitrogen oxides and their subsequent destruction in hydrogen and/or hydrocarbon flames with or without seeding with nitrogen compounds, hence producing conditions for a reduced kinetic mechanism that can be used in CFD software. This research work was carried out involving both experimental and numerical studies.

The experimental work studied the influence of the parameters for hydrocarbons combustion and NO_x formation and destruction. The parameters varied were the temperature, equivalence ratio, fuel composition and the presence of nitrogen compounds artificially added.

The main reactants used were hydrogen, methane, oxygen and argon and there was seeding of flames with ammonia or nitrogen oxide, varying between 500 and 1000 ppmv. The experimental runs were carried out using a test bench specially built for this work and used laminar flames with equivalence ratios ranging from 0.8 to 1.2.

The results were obtained through flue gas monitoring inside the flame and this was achieved by placing a probe with extraction of gases at several axial distances ranging from 10 to 30 mm above the burner. Temperature and velocity of burnt gases were calculated.

The concentration of some combustion products, namely oxygen, hydrogen, carbon oxides was determined on a gas chromatograph, the nitrogen oxides were measured using an on line gas analyzer with an electrochemical cell and the levels

of both hydrogen cyanide and ammonia were quantified with selective electrodes in aqueous solution.

The use of detailed kinetic mechanisms for a 3-D reactive computational fluid dynamics flow as the one representing a flame is very difficult. So a reduced kinetic mechanism was employed and estimation methods were utilised for the calculation of physical properties of chemical species.

The reduced kinetic mechanism was compared with three more detailed mechanisms and one reduced kinetic mechanism in one-dimensional chemical kinetic package, Chemkin, employing reaction parameters like flue gas composition distribution, temperature and velocity profiles along burner axial distance and residence time. The results were found to be in good agreement.

The reduced kinetic mechanism was then integrated in the computational fluid dynamics package, Fluent, together with physical properties of chemical species for a reactive flow in 3-D. The numerical calculations were then compared with experimental data and there was a good agreement with respect to the overall combustion mechanism of methane. However, the results for nitrogen oxides, though demonstrating the same tendency as experimental work, suggest that some improvements in the model are needed in order to obtain more satisfactory correlation.

Based on the validation results, a reduced kinetic mechanism involving 50 reactions integrating nitrogen chemistry was developed that could represent H_2 and/or CH_4 flames with nitrogen chemistry. The extension of this work to more complex hydrocarbons could be achieved without significantly increasing the chemical reactions or species quantity involved.

Keywords: combustion, computational fluid dynamics, chemical kinetics, nitrogen oxides, laminar flames.

Abstrait

Dans les années '90, l'organisation mondiale de la santé a mis à jour leurs «directives de qualité de l'air pour l'Europe» (OMS, 2000) avec l'objectif du fournir les informations détaillées sur les polluants atmosphériques et leurs effets nuisibles sur la santé des personnes. La conséquence de l'exposition aux composés comme oxydes d'azote, les composés organiques volatils, peroxyacetylnitrates et aldéhydes, en réagissant avec la lumière solaire, produisent le brouillard enfumé photochimique avec la formation l'ozone troposphérique. Entre d'autres conséquences indésirables, les oxydes d'azote agissent en tant que précurseurs nocifs principaux pour la formation du brouillard enfumé photochimique (Broekhuizen, 2002).

Ce travail vise à étudier la formation des oxydes d'azote et ces destruction suivante en flammes d'hydrogène et/ou d'hydrocarbure avec ou sans l'ensemencement avec des composés azotés, de ce fait produisant un mécanisme cinétique réduit qui peut être employé en logiciel de CFD. Ces travaux de recherches ont été menés à bien impliquant des études expérimentales et numériques.

Le travail expérimental a étudié l'influence des paramètres pour la combustion d'hydrocarbures et la formation et la destruction de NOx. Les paramètres étudiés étaient la température, le rapport d'équivalence, la composition de carburant et la présence des composés azotés ajoutés artificiellement.

Les principaux réactifs utilisés étaient hydrogène, méthane, oxygène et argon et l'addition artificielle de l'oxyde d'ammoniaque ou d'azote, variant de 500 à 1000 ppmv. Les essais expérimentaux ont été effectués utilisant une installation particulièrement établi pour ce travail et ont employé les flammes laminaires avec des rapports d'équivalence s'étendant de 0.8 à 1.2.

Les résultats ont été obtenus par la surveillance de fumée à l'intérieur de la flamme, ceci a été réalisé en plaçant une sonde avec l'extraction des gaz à plusieurs distances axiales s'étendant de 10 à 30 millimètres au-dessus du brûleur. La température et la vitesse des gaz brûlés ont été calculées.

La concentration des produits de combustion, à savoir l'oxygène, hydrogène, oxydes de carbone était déterminée sur un chromatographe en phase gazeuse, les

oxydes d'azote ont été mesurés utilisant dessus une ligne analyseur de gaz avec une cellule électrochimique et les niveaux du cyanure et de l'ammoniaque d'hydrogène ont été mesurés avec les électrodes sélectives.

L'utilisation des mécanismes cinétiques détaillés en dynamique des fluides numérique réactive à trois dimensions est très difficile pour représenter une flamme. Ainsi a été utilisé un mécanisme cinétique réduit plus simplifié et ont été utilisées des méthodes d'évaluation pour le calcul des propriétés physiques des espèces chimiques.

Le mécanisme cinétique proposée a été comparé à trois mécanismes plus détaillés et un mécanisme cinétique réduit en le paquet de cinétique chimique unidimensionnel, Chemkin, utilisant des paramètres de réaction comme de la composition des fumées, des profils de distribution de température et de vitesse au long de la distance axial de brûleur et du temps de résidence. Les résultats étaient en bon accord.

Alors, le mécanisme cinétique réduit a été intégré dans le paquet numérique de dynamique des fluides, Fluent, ainsi comme les propriétés physiques des espèces chimiques. L'écoulement réactif tridimensionnel a été validé en comparaison avec les essais expérimentaux. Des résultats ont suffisamment bons à l'égard de l'oxydation du méthane et avec des tendances intéressantes combien aux oxydes d'azote. Le mécanisme a besoin d'être amélioré de manière à représenter quantitativement la formation/destruction des oxydes d'azote.

Comme résultat, a été obtenu un mécanisme cinétique réduit, avec moins de 50 réactions chimiques, capable de représenter la combustion d'hydrogène et/ou le méthane avec inclusion de la chimie de l'azote et l'extension de ce travail à autres hydrocarbures ne devra pas augmenter significativement le nombre de réactions ni d'espèces chimiques engagées.

Mots-clés: combustion, dynamique des fluides numérique, cinétique chimique, oxydes d'azote, flammes laminaires.

Sistema de unidades

De uma forma geral, tentou-se utilizar sempre unidades do Sistema Internacional (SI). Nos casos em que isso não acontece, as unidades são definidas, apenas, para a situação em que se descrevem. A notação utilizada foi a continental, no entanto, devido à utilização de aplicações computacionais de proveniência norte-americana, apresentam-se frequentemente gráficos exportados dessas aplicações em notação americana.

Devido à multidisciplinaridade do tema, existem partes do trabalho onde se utilizam unidades de medida mais comuns para as situações em causa, como na parte respeitante ao trabalho analítico, em que é, frequentemente, utilizada a unidade L, em oposição ao m^3 , para representação do volume.

Quanto à cinética química, é de notar que, nas referências que estudam uma determinada reacção, normalmente e mais recentemente, as unidades apresentadas encontram-se de acordo com o SI, como a energia de activação e a entalpia de formação, representadas em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ou as constantes de reacção, representadas em $\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Esta notação foi mantida no Capítulo II.

Já no Capítulo IV, onde se continua a tratar de cinética química, mas enquadrada em mecanismos cinéticos complexos, os parâmetros a utilizar na equação de Arrhenius são notados, muito por consequência das aplicações computacionais, em unidades do Sistema CGS, como se pode verificar pelo factor pré-exponencial, normalmente em $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ou pela energia de activação em $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Esta notação, também, foi mantida no Capítulo IV.

Mesmo em relação à grandeza temperatura, muitos são os casos em que a unidade é o grau Celsius, principalmente na parte experimental descrita no Capítulo III, em oposição ao grau Kelvin, mais utilizado na parte numérica apresentada no Capítulo IV.

Devido a esta situação, explicitam-se as unidades sempre que se quantifica determinada grandeza. No entanto, procurou-se manter a coerência durante o tópico em discussão.

No Capítulo III, quando são mencionados caudais volúmicos relativos a escoamentos na alimentação ao queimador, as condições de referência são

$P = 2,96 \text{ atm}$ e $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A menção destes dados foi, principalmente, efectuada nos quadros mas evitada no texto, para não dificultar a leitura.

Deixa-se, aqui, uma última nota para as diversas representações gráficas referenciadas, que foram mantidas tal como existem nos documentos originais, independentemente do grafismo, nomenclatura, unidades ou língua utilizados.

Nomenclatura

<i>Smog</i>	Aglutinação de <i>smoke</i> e <i>fog</i>	<i>epoxy</i>	Resina epóxica
CFD	<i>Computational fluid dynamics</i>	ISA	<i>Ionic Strength Adjuster</i>
<i>Quench</i>	Distância de congelamento da reacção	FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
<i>Off-line</i>	Equipamento desligado do sistema	TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
<i>On-line</i>	Equipamento em fase com o sistema	AA	Designação do mecanismo cinético da Åbo Akademi
NP	Norma Portuguesa	KON	Designação do mecanismo cinético de Konnov
ISO	<i>International Standard Organization</i>	LLNL	Designação do mecanismo cinético do Lawrence Livermore National Laboratory
EPA	<i>U.S. Environmental Protection Agency</i>	SDM	Designação do mecanismo cinético da Universidade de San Diego
CTM	<i>Conditional Test Method</i>	LUM	Designação do mecanismo cinético da Universidade de Leeds
G-S	<i>Greenburg-Smith</i>	GRI	Designação do mecanismo cinético GRI Mech 3.0
CCA	<i>Constant-Current Anemometer</i>	ROM	Designação do mecanismo cinético de Romero
CVA	<i>Constant-Voltage Anemometer</i>	POA	Designação do mecanismo cinético proposto neste trabalho
CTA	<i>Constant-Temperature Anemometer</i>	PSR	<i>Perfectly Stirred Reactor</i>
PWM	<i>Pulse-Width Modulation</i>	PFR	<i>Plug Flow Reactor</i>
LIF	<i>Laser-Induced Fluorescence</i>	Comba	Combustível gasoso composto por 100% de metano
CARS	<i>Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy</i>	CombB	Combustível gasoso composto por 50% v/v de metano e 50% v/v de hidrogénio
OMA	<i>Optical Multi-channel Analyzer</i>	RRHO	<i>Rigid Rotator-Harmonic Oscillator</i>
LDV	<i>Laser Doppler Velocimetry</i>	NRRAO	<i>Nonrigid Rotator-Anharmonic Oscillator</i>
AOM	<i>Acousto-Optic Modulator</i>	NDIR	<i>Non-Dispersive InfraRed</i>
DEECA	Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental do INETI		
INETI	Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P.		
[X]	Concentração da espécie X		
ϕ	Razão de equivalência ou riqueza da mistura		
K _h	Constante de Henry		

Índice

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Abstrait	xiii
Sistema de unidades	xv
Nomenclatura	xvii
Índice	xix
Lista de quadros	xxv
Lista de figuras	xxix

1 Prólogo	1
1.1 Introdução	1
1.2 Motivação	3
1.3 Objectivos	4
1.4 Âmbito	6
1.5 Organização	7
2 Processo	11
2.1 Queimador e chama	11
2.1.1 Queimador de Bunsen	12
2.1.2 Queimador de Méker	14
2.1.3 Queimador de Padley-Sugden	16
2.1.4 Chamas laminares de pré-mistura	17
2.1.5 Estabilização de chamas	18
2.2 Mecanismos cinéticos	20
2.2.1 NO-térmico	21
2.2.2 NO-imediato	24
2.2.3 A formação do HCN	27
2.2.4 A destruição do HCN	31
2.2.5 Os radicais NH_i	34
2.2.6 Chamas ricas ($\phi \geq 2,5$)	36

Índice

2.2.7 NO-combustível	40
2.2.8 NO ₂	47
2.2.9 N ₂ O	49
2.3 Métodos de diagnóstico	51
2.3.1 Métodos intrusivos	53
Amostragem	54
Análise de amónia	58
Método volumétrico	59
Método espectrofotométrico	60
Método potenciométrico	61
Análise de cianetos	64
Método volumétrico	65
Método espectrofotométrico	66
Método potenciométrico	68
Temperatura	70
Técnica do termopar	70
Velocidade	72
Anemometria de fio quente	73
2.3.2 Métodos ópticos	74
Espécies	74
Espectroscopia	75
Fluorescência induzida por laser	77
Temperatura	78
Método de reversão da linha de espectro	79
Método de dispersão de Rayleigh	79
Velocidade	81
Método do injector	82
Velocimetria Laser Doppler	83
3 Estudo experimental	87
3.1 Instalação	87
3.1.1 Sistema de alimentação	88
Queimador	88
Controladores de caudal	90
Unidades de leitura	94
Misturador	95
Postos de utilização	98

	Índice
Dopagem	99
3.1.2 Linha de amostragem	101
Sonda de quartzo	102
Trem de amostragem	102
Análises de NH ₃ e HCN	104
Eléctrodo selectivo de amónia	104
Eléctrodo selectivo de cianeto	107
Analizador	109
Método de detecção por célula electroquímica	110
Cromatógrafo	111
3.2 Medição de temperatura	112
3.3 Ensaaios	114
3.4 Resultados	116
3.4.1 Oxidação do metano	117
Espécies azotadas	121
NO	121
NO ₂	122
NH ₃	124
CN	125
TFN	126
3.4.2 Temperatura	127
3.4.3 Velocidade	129
3.4.4 Incertezas e propagação.	130
4 Estudo numérico	131
4.1 Estudo do mecanismo	132
4.1.1 Funcionamento da aplicação	132
4.1.2 Ensaaios prévios	136
4.1.3 Bases de dados	138
4.1.4 Definição do mecanismo	140
Reacções e parâmetros de Arrhenius	141
4.1.5 Análise do mecanismo	160
Velocidade dos gases	161
Temperatura dos gases	162
Oxidação do metano	164
Espécies azotadas	167
Validação	170

Índice

4.2 Propriedades físicas	172
4.2.1 Massa volúmica	173
Equação de estado na forma virial	173
Equação cúbica de estado	174
4.2.2 Calor específico	175
4.2.3 Viscosidade	177
Teoria de Chapman-Enskog	178
Método de Chung <i>et al.</i>	179
Método de Lucas	179
4.2.4 Condutibilidade térmica	181
Modelo de Eucken	182
Modelo de Eucken Modificado	183
Modelo de Stiel & Thodos	183
Método de Chung <i>et al.</i>	184
4.2.5. Difusividade mássica	185
Método do Potencial 12-6 de Lennard-Jones	186
Método de Brokaw	187
Método de Wilke & Lee	188
Método de Fuller <i>et al.</i>	188
4.3 Ensaio numéricos	189
4.3.1 Malha computacional	190
Reticulação do domínio	191
Localização das fronteiras	194
4.3.2 Critérios de convergência	197
4.3.3 Turbulência	200
4.3.4 Energia térmica	206
Radiação	207
Coefficiente de absorção	213
Condições de fronteira	216
4.4 Validação do modelo	219
4.4.1 Oxidação do metano	219
4.4.2 Espécies azotadas	225
4.4.3 Temperatura	227
4.4.4 Velocidade	228
5 Conclusões	231
5.1 Processo	231

	Índice
5.2 Trabalho experimental	232
5.3 Mecanismo Cinético	232
5.4 Modelação	233
5.5 Conclusões finais	235
5.6 Trabalho futuro	236
Bibliografia	239
Anexo A	255
Reacções	255
Anexo B	257
Soluções	257
Anexo C	259
Propagação de incertezas	259
Temperatura	260
Pressão	260
Volume de gás	260
Tempo	260
Operações entre incertezas	260
Soma ou subtracção	261
Produto ou quociente	261
Exponenciação	261
Logaritmização	261
Caudal volúmico	261
Caudal mássico	262
Regressão linear ponderada	262
Resultados	266
Controladores de caudal	266
Caudal dos gases de combustão (V_p)	267
Concentração (X_i)	269
Anexo D	271
<i>premix.inp</i>	271
Anexo E	273
Mecanismos cinéticos	273
Mecanismo GRI	273
Mecanismo AA	280

Índice

Mecanismo SDM	287
Mecanismo ROM	296
Mecanismo POA	296
Anexo F	299
Esforço computacional	299

Lista de quadros

Capítulo II

Quadro 2.1: Métodos e gamas de detecção para análise de amónia.	58
Quadro 2.2: Soluções a utilizar, para retenção da amostra, em função do método de análise de amónia.	58
Quadro 2.3: Procedimentos para preparação dos reagentes a utilizar na titulação para análise de amónia.	59
Quadro 2.4: Procedimentos para preparação dos reagentes a utilizar no método de fenatos para análise de amónia.	60
Quadro 2.5: Procedimentos para produção dos reagentes a utilizar no método potenciométrico para análise de amónia.	62
Quadro 2.6: Métodos e gamas de detecção para análise de cianetos.	64
Quadro 2.7: Procedimentos para preparação das soluções a utilizar na titulação para análise de cianetos.	65
Quadro 2.8: Procedimentos para preparação dos reagentes a utilizar em espectrofotometria para análise de cianetos.	67
Quadro 2.9: Procedimentos para preparação dos reagentes a utilizar em potencimetria para análise de cianetos.	69
Quadro 2.10: Alguns termopares, disponíveis comercialmente, utilizados para medição de temperatura em chamas.	71

Capítulo III

Quadro 3.1: Caudais limite para combustão de metano.	91
Quadro 3.2: Gama de funcionamento dos controladores de caudal.	92
Quadro 3.3 – Descrição das condições dos ensaios para estudo da adsorção da amónia.	101
Quadro 3.4 – Especificações do eléctrodo selectivo de amónia.	107
Quadro 3.5 – Especificações do eléctrodo selectivo de cianeto.	108

Lista de quadros

Quadro 3.6 – Gamas e parâmetros medidos pelo Teste 350.	109
Quadro 3.7: Definição das chamas utilizadas para a variação da razão de equivalência e efeito da dopagem da chama.	115
Quadro 3.8: Dados relativos às chamas utilizadas neste trabalho.	130
Quadro 3.9: Incertezas relativas às principais espécies químicas, para as diferentes razões de equivalência estudadas.	130
Capítulo IV	
Quadro 4.1: Mecanismos cinéticos de referência.	136
Quadro 4.2: Casos utilizados para testes dos mecanismos cinéticos, apenas com metano.	137
Quadro 4.3: Casos utilizados para testes dos mecanismos cinéticos, com metano e hidrogénio.	138
Quadro 4.4: Desvios percentuais relativamente ao valor de referência para OH.	139
Quadro 4.5: Desvios percentuais relativamente ao valor de referência para NO.	140
Quadro 4.6: Desvios percentuais relativamente ao valor de referência para a velocidade.	140
Quadro 4.53: Velocidade média (m.s^{-1}) dos gases, entre mecanismos, para diferentes condições de ensaio.	161
Quadro 4.54: Esforço computacional dos diversos mecanismos.	172
Quadro 4.55: Constantes para as quatro equações cúbicas de estado.	175
Quadro 4.56: Equações para determinar F_p^0 em função de μ .	180
Quadro 4.57: Coeficientes a utilizar no cálculo de Ω_D (Eq. 4.60).	187
Quadro 4.58: Valores atômicos e moleculares para cálculo do Σ_v .	188
Quadro 4.59: Principais tarefas efectuadas nas diferentes aplicações do pacote Fluent.	190
Quadro 4.60: Características relevantes das malhas produzidas para o estudo da reticulação junto ao queimador.	193
Quadro 4.61: Resultados das malhas Nul, Med e Big para o estudo da reticulação junto ao queimador.	193

Quadro 4.62: Características relevantes das malhas produzidas para o estudo da localização das fronteiras do domínio computacional.	195
Quadro 4.63: Principais características dos grupos de modelos de turbulência (Fluent Notes, 2006c).	201
Quadro 4.64: Principais características dos modelos RANS (Chilka & Kulkarni, 2005).	202
Quadro 4.65: Esforço computacional com processamento em série para obtenção de solução com os modelos RNG, RKE e SST.	206
Quadro 4.66: Definição dos parâmetros de discretização para os modelos de radiação DTRM e DO.	210
Quadro 4.67: Condições de fronteira relativas à transferência de energia, impostas às superfícies do domínio computacional.	217
Quadro 4.68: Médias das variações dos valores experimentais relativamente aos valores numéricos, à mesma cota.	222
Anexo B	
Quadro B.1: Reagentes e respectivas quantidades necessárias para a realização das soluções utilizadas neste trabalho.	257
Anexo C	
Quadro C.1: Dados para efectuar a regressão linear ponderada relativa á curva de calibração do controlador de caudal de CH ₄ .	263
Quadro C.2: Caudal volumico de CH ₄ , O ₂ , Ar e dopagem com as respectivas incertezas.	266
Quadro C.3: Principais grandezas e incertezas calculadas para determinar a incerteza global do cálculo do caudal volumico dos gases de combustão.	269
Anexo F	
Quadro F.1: Desempenho paralelo dos recursos computacionais disponíveis.	301
Quadro F.2: Características dos recursos computacionais.	302

Lista de figuras

Capítulo I

Figura 1.1: Ciclo de Chapman (Plummer, 2003). Nota: $h\nu$ é a energia de um fóton, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência. 2

Figura 1.2: Produção de ozono na troposfera (Plummer, 2003). Nota: $h\nu$ é a energia de um fóton, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência. 3

Capítulo II

Figura 2.1a e 2.1b: Desenho original do queimador de Bunsen e o queimador de Méker. 15

Figura 2.2: Diagrama do queimador utilizado por Padley & Sugden (1958), em corte vertical. 16

Figura 2.3: Representação esquemática das condições limite para diversas chamas com pré—mistura (Barnard & Bradley, 1985). 20

Figura 2.4: Gráfico de van't Hoff para $k_{R2.1}$, $k_{R2.2}$ e $k_{R2.3}$. 24

Figura 2.5: $[\text{NO}]$ em função do tempo de residência (Fenimore, 1971). 25

Figura 2.6: Perfil de HCN em chamas ricas de propano-ar (Bachmaier *et al.*, 1973). 27

Figuras 2.7a e 2.7b: Perfis de fracções molares em chamas de $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi = 1,06$) e $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi = 0,98$) com $T = 2550 \text{ K}$ (Peters & Vinckier, 1974). 29

Figura 2.8: Resumo do mecanismo de formação do NO-imediato em chamas com pré-mistura (Hayhurst & Vince, 1980). 36

Figura 2.9: $[\text{NO}]_f$ (a cheio) e $[\text{HCN}]$ (a tracejado), em função de $[\text{O}_2]/[\text{i-C}_4\text{H}_{10}]$, a 1256 K e 1621 K (Myerson, 1974). 38

Figuras 2.10a e 2.10b: Perfis de NO, HCN e hidrocarbonetos em chama de etileno-ar (Haynes *et al.*, 1974) e variação de espécies azotadas em função da quantidade de hidrocarboneto adicionada a uma chama rica de hidrogénio (Cabrita, 1981). 42

Lista de figuras

Figura 2.11: Sequência global de reacção do N-combustível (Haynes, 1977a, Cabrita, 1981, Miller <i>et al.</i> , 1984 e Kolb <i>et al.</i> , 1988)	44
Figura 2.12: Trem de amostragem, configuração com NaOH, para captura de HCN (CTM-033).	55
Figura 2.13: Detalhes de um termopar para medição de temperatura em chamas (Fristrom, 1995).	72
Figura 2.14: Linhas de emissão provenientes de um gás quente (Strobel, 2004).	75
Figura 2.15: Linhas de absorção resultantes da interferência de gás frio no espectro contínuo (Strobel, 2004).	76
Figura 2.16: Esquema ilustrativo da aplicação da primeira lei de Kirchhoff (Chaisson & McMillan, 2003).	76
Figura 2.17: Ilustração exemplificativa do funcionamento do sistema LDV (Dantec Dynamics, 2007).	83
Capítulo III	
Figura 3.1: Vista da bancada de ensaios.	87
Figura 3.2: Desenho em corte do queimador utilizado neste trabalho.	89
Figura 3.3: Cabeçotes para montar no queimador. O da esquerda apresenta o núcleo de agulhas.	89
Figura 3.4: Medição do raio de uma das 127 agulhas no microscópio óptico de reflexão Zeiss AxioVert 200, com objectiva de 5x e ocular de 10x, e <i>software</i> AxioVision v4.1.	90
Figura 3.5: Controlador de caudal Bronkhorst F-201AC-FB calibrado para argon.	92
Figura 3.6: Unidades de leitura Bronkhorst E-55N4 (em cima) e E-5736 (em baixo).	94
Figura 3.7: Misturador de gases com entradas tangenciais.	95
Figura 3.8: Ensaio numérico do misturador original, onde se pode verificar que a mistura não se apresenta homogénea.	96
Figura 3.9: Ensaio numérico do misturador original, onde se pode verificar a existência de uma melhor homogeneidade na mistura.	97
Figura 3.10: Novo misturador em posição de trabalho.	97
Figura 3.11: Conceito do novo misturador e simulação de escoamento.	98

Figura 3.12: Postos de utilização Alphagaz PdG 50-8-3.	98
Figura 3.13: Módulos Alphagaz ML1 240-10-50 de distribuição de árgon e metano com válvula pneumática de corte ao hidrogénio.	99
Figura 3.14: Garrafas de gases para a mistura combustível, no exterior do edifício.	99
Figura 3.15: Linha aquecida de abastecimento de árgon dopado para a mistura combustível.	100
Figura 3.16: Adsorção da amónia na linha de alimentação em função do volume alimentado.	101
Figura 3.17: Utilização da sonda de quartzo durante a realização de testes de combustão.	102
Figura 3.18: Trem de amostragem em banho de gelo, durante um ensaio.	103
Figura 3.19: Vista geral da linha de amostragem.	103
Figura 3.20 – Potenciómetro e eléctrodo selectivo de amónia.	104
Figura 3.21 – Percentagem de amónia e ião amónio em função do pH.	106
Figura 3.22 – Analisador Testo 350 e respectiva sonda de amostragem.	109
Figura 3.23 – Principais componentes de um detector electroquímico típico (Henderson, 2005).	110
Figura 3.24 – Cromatógrafo Agilent HP GC6890.	112
Figura 3.25 – Bancada para soldadura de termopares capilares, no IST.	113
Figura 3.26 – Montagem do termopar na instalação de bancada (a fixação do termopar permite deslocamento radial em relação ao queimador).	113
Figura 3.27: Produção de CO ₂ (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.	118
Figura 3.28: Produção de CO (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.	118
Figura 3.29: Produção de O ₂ (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.	118
Figura 3.30: Produção de H ₂ (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.	118

Lista de figuras

Figura 3.31: Produção de CH_4 (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.	118
Figura 3.32: Produção de C_nH_m (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.	118
Figura 3.33: Produção de H_2 , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.	119
Figura 3.34: Produção de H_2O , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.	119
Figura 3.35: Produção de CO , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.	119
Figura 3.36: Produção de CO_2 , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.	119
Figura 3.37: Produção de O_2 , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.	119
Figura 3.38: Produção de CH_4 , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.	119
Figura 3.39: Comportamento dos principais produtos da oxidação do metano em função da razão de equivalência – Resultados experimentais.	120
Figura 3.40: Comportamento dos principais produtos da oxidação do metano em função da razão de equivalência – Estimativa do Gaseq.	120
Figura 3.41: Produção de NO , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NO .	121
Figura 3.42: Produção de NO , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NH_3 .	121
Figura 3.43: Produção de NO , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NO .	122
Figura 3.44: Produção de NO , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NH_3 .	122
Figura 3.45: NO produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 0,8$.	122

Figura 3.46: NO produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 1,1$.	122
Figura 3.47: Produção de NO ₂ , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NO.	123
Figura 3.48: Produção de NO ₂ , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NH ₃ .	123
Figura 3.49: Produção de NO ₂ , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NO.	123
Figura 3.50: Produção de NO ₂ , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NH ₃ .	123
Figura 3.51: NO ₂ produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 0,8$.	124
Figura 3.52: NO ₂ produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 1,1$.	124
Figura 3.53: Produção de NH ₃ , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NO.	124
Figura 3.54: Produção de NH ₃ , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NH ₃ .	124
Figura 3.55: Produção de NH ₃ , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NO.	125
Figura 3.56: Produção de NH ₃ , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NH ₃ .	125
Figura 3.57: NH ₃ produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 0,8$.	125
Figura 3.58: NH ₃ produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 1,1$.	125
Figura 3.59: Produção de CN, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NO.	126
Figura 3.60: Produção de CN, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NH ₃ .	126

Lista de figuras

Figura 3.61: TFN produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 0,8$.	126
Figura 3.62: TFN produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 1,1$.	126
Figura 3.63: Produção de TFN, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NO.	127
Figura 3.64: Produção de TFN, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NH ₃ .	127
Figura 3.65: Perfis de calor específico a pressão constante, em função da temperatura, das espécies árgon e azoto.	127
Figura 3.66: Termopar Pt-Pt/Rh(10%) fundido por excesso de temperatura.	128
Figura 3.67: Perfis de temperatura em função da razão de equivalência para todos os tipos de dopagem utilizados nas chamas ensaiadas.	128
Capítulo IV	
Figura 4.1: Exemplo da definição de uma espécie química (H ₂ O) na base de dados termodinâmica.	133
Figura 4.2: Excerto de um ficheiro chem.inp.	134
Figura 4.3: Perfil de velocidade, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb _A .	162
Figura 4.4: Perfil de temperatura, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,2$ e Comb _A .	163
Figura 4.5: Perfil de temperatura, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb _B .	163
Figura 4.6: Perfil de temperatura, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb _A .	163
Figura 4.7: Perfil de frente de chama, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb _A .	163
Figura 4.8: Perfil de frente de chama, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb _B .	164
Figura 4.9: Perfil de frente de chama, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,2$ e Comb _A .	164

Figura 4.10: Perfil da fracção mássica de CH_4 , em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb_A .	165
Figura 4.11: Perfil da fracção mássica de CO , em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_A .	165
Figura 4.12: Perfil da fracção mássica de H_2 , em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_A .	166
Figura 4.13: Perfil da fracção mássica de H_2 , em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,9$ e Comb_A .	166
Figura 4.14: Perfil da fracção mássica de OH , em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_A .	166
Figura 4.15: Perfil da fracção mássica de OH , em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_B .	166
Figura 4.16: Perfil da fracção mássica de OH , em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_B .	166
Figura 4.17: Perfil da fracção mássica de NO normalizada, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb_A .	168
Figura 4.18: Perfil da fracção mássica de HCN normalizada, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_A .	168
Figura 4.19: Perfil da fracção mássica de OH , em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_B .	168
Figura 4.20: Perfil da fracção mássica de HCN normalizada, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,9$ e Comb_A .	169
Figura 4.21: Perfil da fracção mássica de HCN normalizada, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,2$ e Comb_A .	169
Figura 4.22: Perfil da fracção mássica de NH_3 normalizada, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,2$ e Comb_B .	170

Lista de figuras

Figura 4.23: Perfil da fracção mássica de NH_3 normalizada, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb _B .	170
Figura 4.24: Calor específico a pressão constante para metano calculado através dos métodos RRHO e NRRAO.	176
Figura 4.25: Vista geral da malha computacional.	191
Figura 4.26: Pormenor da zona que representa as agulhas do queimador (<i>Inlet</i>).	191
Figura 4.27: Constrangimentos internos.	192
Figura 4.28: Propostas para a altura dos constrangimentos internos (malhas 1oct4_h300_r90, respectivamente, MR1, MR2 e MR3).	192
Figura 4.29: Perfis radiais de temperatura, em diversas cotas da geometria, para as três propostas de constrangimento interno (MR1, MR2 e MR3).	194
Figura 4.30: Vectores de velocidade para as três propostas de dimensão do domínio computacional, para o caso com maior admissão de caudal (MD1, MR2 e MD3).	195
Figura 4.31: Percurso das espécies provenientes da fronteira OUTLET_SIDE para as três propostas de dimensão do domínio computacional, para o caso com maior admissão de caudal (MD1, MR2 e MD3).	196
Figura 4.32: Perfis de temperatura para as três propostas de dimensão do domínio computacional, para o caso com maior admissão de caudal (MD1, MR2 e MD3).	196
Figura 4.33: Resíduos relativos ao cálculo de 20.000 iterações para obtenção de convergência numérica numa simulação (<i>level out</i>).	198
Figura 4.34: Perfis de velocidade na linha central do domínio computacional para os critérios de convergência.	199
Figura 4.35: Perfis de velocidade na linha central do domínio computacional para os critérios de convergência.	199
Figura 4.36: A razão VZ/VR permite construir um histograma com o comportamento de todos os modelos de turbulência em nove cotas distintas.	204
Figura 4.37: Perfis de velocidade em função da distancial radial na cota $Z = 0,10$ m, para todos os modelos de turbulência.	205
Figura 4.38: Perfis de temperatura em função da distancial radial na cota $Z = 0,10$ m, para todos os modelos de turbulência.	205
Figura 4.39: Esquema da transferência de energia por radiação.	207

Figura 4.40: Ângulos θ e ϕ a definir o ângulo sólido hemisférico do ponto P.	209
Figura 4.41: Representação hemisférica do ângulo sólido definido por θ e ϕ .	209
Figura 4.42: Dimensão dos ficheiros de radiação produzidos pela utilização de diferentes parâmetros nos modelos DTRM e DO.	211
Figura 4.43: Produto do número de iterações necessário para obtenção de uma solução pelo tempo médio para efectuar uma iteração.	211
Figura 4.44: Perfil radial de temperatura na comparação de 3 modelos de radiação e um negativo (cota de 0,01 m).	212
Figura 4.45: Perfil radial de temperatura na comparação de 3 modelos de radiação e um negativo (cota de 0,10 m).	212
Figura 4.46: Perfil radial da fracção molar de O ₂ na comparação de 3 modelos de radiação e um negativo (cota de 0,10 m).	212
Figura 4.47: Perfil radial da velocidade resultante na comparação de 3 modelos de radiação e um negativo (cota de 0,10 m).	212
Figura 4.48: Comparação do perfil radial da temperatura através de 2 métodos de cálculo do percurso óptico e um gás transparente (cota de 0,10 m).	215
Figura 4.49: Comparação do perfil radial do coeficiente de absorção através de 2 métodos de cálculo do percurso óptico e um gás transparente (cota de 0,10 m).	215
Figura 4.50: Perfis radiais de temperatura: 6 casos com transferência de calor imposta nas paredes e o caso adiabático (cota de 0,00 m).	218
Figura 4.51: Perfis radiais de temperatura: 4 casos com temperatura nas paredes imposta e o caso adiabático (cota de 0,00 m).	218
Figura 4.52: Teor volúmico dos principais produtos da combustão ao longo do eixo central da chama para a razão de equivalência de 0,8.	220
Figura 4.53: Teor volúmico dos principais produtos da combustão ao longo do eixo central da chama para a razão de equivalência de 0,9.	220
Figura 4.54: Teor volúmico dos principais produtos da combustão ao longo do eixo central da chama para a razão de equivalência de 1,0.	220
Figura 4.55: Teor volúmico dos principais produtos da combustão ao longo do eixo central da chama para a razão de equivalência de 1,1.	220

Lista de figuras

Figura 4.55: Teor volúmico dos principais produtos da combustão ao longo do eixo central da chama para a razão de equivalência de 1,2.	220
Figura 4.56: Teor de vapor de água ao longo do eixo central da chama para diferentes razões de equivalência.	220
Figura 4.57: Teor de oxigénio ao longo do eixo central da chama para diferentes razões de equivalência.	221
Figura 4.58: Teor de hidrogénio ao longo do eixo central da chama para diferentes razões de equivalência.	221
Figura 4.59: Teor de dióxido de carbono ao longo do eixo central da chama para diferentes razões de equivalência.	221
Figura 4.60: Teor de monóxido de carbono ao longo do eixo central da chama para diferentes razões de equivalência.	221
Figura 4.61: Perfil de CO ₂ à cota de 15 mm com riqueza de 1,2.	223
Figura 4.62: Perfil de H ₂ à cota de 30 mm com riqueza de 1,2.	223
Figura 4.63: Perfil de H ₂ O à cota de 15 mm com riqueza de 1,0.	224
Figura 4.64: Perfil de O ₂ à cota de 15 mm com riqueza de 0,9.	224
Figura 4.65: Perfil de CO à cota de 15 mm com riqueza de 1,2.	225
Figura 4.66: Normalização da [NO] com riqueza de 0,8 para diferentes condições de dopagem.	226
Figura 4.67: Normalização da [NO] com riqueza de 0,9 para diferentes condições de dopagem.	226
Figura 4.68: Normalização da [NO] com riqueza de 1,0 para diferentes condições de dopagem.	226
Figura 4.69: Normalização da [NO] com riqueza de 1,1 para diferentes condições de dopagem.	226
Figura 4.70: Normalização da [NO] com riqueza de 1,2 para diferentes condições de dopagem.	226
Figuras 4.71a e 4.71b: Perfil de temperatura simulado do Ensaio #22 e fotografia do mesmo ensaio em tentativa de medição de temperatura.	228
Figuras 4.72a e 4.72b: Perfil de velocidade simulado do Ensaio #22 e pormenor do escoamento junto aos injectores.	229

Anexo C

Figura C.1: Curvas de incerteza para os controladores de caudal da Bronkhorst.	264
Figura C.2: Curvas de incerteza dos eléctrodos específicos de NH_3 e CN da Orion.	264
Figura C.3: Curvas de incerteza do analisador Testo 350.	264
Figura C.4: Curvas de incerteza do cromatógrafo Agilent HP GC6890 (Escala I).	264
Figura C.5: Curvas de incerteza do cromatógrafo Agilent HP GC6890 (Escala II).	265
Figura C.6: Curvas de incerteza do cromatógrafo Agilent HP GC6890 (Escala III).	265

Anexo F

Figura F.1a e F.1b: Diferenças entre processamento paralelo, respectivamente, com memória partilhada e memória distribuída (Collier, 2003).	300
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Capítulo I

1 Prólogo

A poluição atmosférica é um problema ambiental transfronteiriço, que provoca efeitos nocivos, a curto ou longo prazo, constituindo, por isso, preocupação internacional. O aumento do nível das emissões de poluentes atmosféricos numa região pode vir a intensificar esses mesmos efeitos, local ou remotamente.

1.1 Introdução

Na década de 90, a Organização Mundial de Saúde actualizou as suas “Orientações da qualidade do ar para a Europa” (World Health Organization, 2000), para fornecer informação detalhada sobre os efeitos adversos à saúde humana, decorrentes da exposição aos diferentes poluentes atmosféricos. As preocupações actuais, sobre este tema, continuam a ser, entre outros, o ozono, os óxidos de azoto e as partículas, visto que a exposição a estes poluentes se encontra associada ao aumento de admissões hospitalares devido a doenças cardio-respiratórias (World Health Organization, 2003).

Determinados compostos, como os óxidos de azoto, o ozono troposférico, os compostos orgânicos voláteis, os nitratos de peroxiacetilo e os aldeídos, quando reagem com a luz solar produzem o designado *smog* fotoquímico, cuja principal característica é a presença de O_3 na troposfera. Os valores mais elevados ocorrem usualmente nos dias de maior luminosidade, de maiores temperaturas e de grande estabilidade atmosférica junto à superfície, visto que a acumulação daqueles poluentes é favorecida em certas zonas.

Com o aumento do *smog*, podem surgir problemas de saúde mais sérios como asma, bronquites, tosse e dores no peito. A exposição prolongada aumenta a susceptibilidade a infecções respiratórias bem como diminui a função pulmonar e a capacidade física (Kumar & Mohan, 2002).

Os óxidos de azoto encontram-se entre os principais agentes nocivos que constituem o *smog* fotoquímico (Broekhuizen, 2002 e Sullivan *et al.*, 2002), mas ainda são responsáveis pelos fenómenos de eutrofização e de acidificação.

A eutrofização pode resultar da deposição, em excesso, de poluentes atmosféricos contendo azoto, como o NO_x e o NH_3 , nos ecossistemas, conduzindo a alterações na composição de comunidades de plantas e redução da biodiversidade daqueles, assim como a acidificação advém da combinação das emissões de NO_x , SO_x e NH_3 , com vapor de água, luz solar e oxigénio atmosférico, que dão origem à formação de ácido nítrico e ácido sulfúrico que, poderão precipitar e dar origem às chuvas ácidas.

Outra das principais consequências da emissão de óxidos de azoto para a atmosfera é a destruição do ozono estratosférico, com a consequente produção de ozono troposférico.

Segundo Madronich (1993), o ozono troposférico é produzido pela mesma reacção que produz o ozono na estratosfera (R1.1). Contudo, naquele caso, a proveniência do átomo de oxigénio é diversa deste último, onde os átomos de oxigénio são produzidos pela fotodissociação da molécula de oxigénio sob a incidência de radiação ultravioleta de comprimento de onda inferior a 240 nm.



Devido, essencialmente, à absorção da radiação de comprimento de onda inferior pelas moléculas de O_2 e O_3 que se encontram acima da tropopausa, na troposfera só se encontra disponível radiação UV com $\lambda > 290 \text{ nm}$.

Entre as poucas possibilidades, Madronich (1993) verificou que, das poucas possibilidades para a proveniência de um átomo de oxigénio, a mais importante seria a fotodissociação do NO_2 (R1.2).

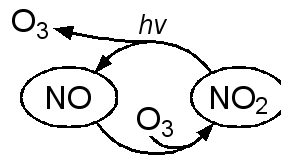


Figura 1.1: Ciclo de Chapman (Plummer, 2003). Nota: $h\nu$ é a energia de um fóton, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência.

O $O(^3P)$ produzido em R1.2 forma, efectivamente, ozono mas o NO produzido na mesma reacção reage rapidamente com o ozono segundo R1.3, fechando o ciclo de Chapman apresentado na Figura 1.1.



Desta forma, considerando que o balanço de produção de ozono é praticamente nulo foi apresentada uma alternativa em que R1.2 continua a ser a principal proveniência de ozono, mas agora a partir de radicais peróxido (R1.4 e R1.5) provenientes da oxidação de hidrocarbonetos e resultando no esquema da Figura 1.2.

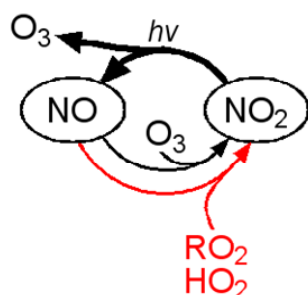


Figura 1.2: Produção de ozono na troposfera (Plummer, 2003). Nota: $h\nu$ é a energia de um fóton, onde h é a constante de Planck e ν é a frequência.

1.2 Motivação

Tendo em conta o mencionado na secção anterior, um processo de combustão de hidrogénio e/ou hidrocarbonetos tem como consequência emissões poluentes que prejudicam a qualidade do ar ambiente.

Um processo deste tipo (escoamento reactivo) pode ser descrito através da interacção entre a dinâmica de fluidos e a reactividade química. Devido à natureza não-linear das equações de transporte, não existe uma solução analítica, disponível, para um problema deste tipo, embora devido ao desenvolvimento das tecnologias computacionais e aos progressos nos métodos numéricos verificados nas últimas décadas, se encontrem disponíveis, actualmente, modelos cinéticos detalhados bastante precisos.

A primeira forma de modelar a química de um processo de combustão era bastante simples. Normalmente, era utilizada uma reacção de passo único com dois reagentes (combustível e comburente) a resultarem em produtos de

combustão. Segundo Somers (1994), existem técnicas mais recentes que apresentam bons resultados (qualitativa e quantitativamente) para a combustão de metano e, até, para outros hidrocarbonetos mais pesados em sistemas reactivos zero e unidimensionais. No entanto, para modelos químicos detalhados, ainda não se encontra disponível uma solução analítica.

Assim sendo, a única forma de resolver estes grandes conjuntos de equações não-lineares é através da utilização de computadores e de aplicações técnicas bastante desenvolvidas. A natureza das equações de transporte conduz a problemas específicos nas simulações numéricas de chamas, onde os problemas mais óbvios, que surgem da modelação da combustão, têm origem na diferença existente nas escalas de espaço e tempo (Somers, 1994).

De facto, grande parte das reacções químicas que se dão em chama ocorrem em décimos de milímetro e o volume de controlo tem dimensões em centenas de milímetros. A diferença na escala de tempo ainda apresenta maiores discrepâncias, em modelos de química detalhada, o que exige bastante mais eficiência ao algoritmo. Esta complexidade inerente, existente na cinética e na conjugação do escoamento com a reactividade química, requer uma atenção especial (Dixon-Lewis, 1968).

As técnicas que permitem a solução dessas equações não-lineares consomem tantos recursos computacionais, quer em termos de processador quer de memória, que a primeira chama laminar multi-dimensional com cinética detalhada foi publicada em 1990 (Smooke *et al.*, 1990). Este cálculo original terá demorado 150 horas num super-computador Cray-2 que, posteriormente, baixou para 15 horas, através da melhoria dos algoritmos e vectorização utilizados na resolução de sistemas lineares (Smooke *et al.*, 1992). De certa forma, estes dados revelam a dificuldade de utilização de cinética química detalhada em sistemas de combustão reais. Também Dryer (2007) menciona na apresentação do Laboratório de Investigação de Combustão e Combustíveis da Universidade de Princeton que os mecanismos detalhados atingiram uma dimensão tal que se tornou difícil melhorar esses mecanismos ou utilizá-los em CFD.

1.3 Objectivos

Este trabalho tem como objectivo principal o estudo da formação e destruição de óxidos de azoto em chamas de hidrogénio e/ou hidrocarbonetos com ou sem presença de compostos azotados, através da criação de um mecanismo cinético reduzido, com potencialidade para ser utilizado em aplicações de CFD e foi realizado no Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental (DEECA) do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação, I.P. (INETI).

Este mecanismo cinético reduzido, adiante definido e designado POA, deverá ser limitado a pouco mais de 40 reacções químicas elementares. Considera-se este número como bastante optimista, tendo em consideração o mencionado na secção anterior. No entanto, verifica-se que o mecanismo de oxidação de um hidrocarboneto, mesmo do metano que é o mais simples, adicionado ao mecanismo de oxidação do hidrogénio e à química do azoto para produção de NO não deve ser constituído por menos de 40 reacções, sob pena de não representar adequadamente o processo de combustão.

Para a oxidação do metano, foi definido, através de análise das taxas de reacção e da sensibilidade (Romero, 1998), um conjunto de reacções que permitissem completar o sistema, no sentido de existir um caminho mais provável a partir dos reagentes CH_4 e O_2 em direcção aos produtos CO_2 e H_2O . Este mecanismo ainda inclui os sub-mecanismos que incluem espécies químicas com 1 ou 2 átomos de carbono, respectivamente, C_1 ou C_2 . A combinação do azoto com o combustível e o mecanismo de formação/destruição de NO_x permitiu definir um mecanismo reduzido com pouco mais de 40 reacções químicas e cerca de 30 espécies.

Considerando que uma aplicação computacional 3D calcula as equações para o estudo da conservação da massa, quantidade de movimento, temperatura, para além das mencionadas reacções e espécies químicas, em cada iteração, podemos facilmente perceber que são realizados cerca de 75 cálculos. Este valor pode ser considerado bastante optimista quando se verifica que cada caso necessita de cerca de 10.000 iterações para ser resolvido e que cada iteração, nestas condições, poderá demorar cerca de 50 s, totalizando cerca de 5,8 dias para resolver um caso completo. Estes valores são meramente indicativos, visto que cada caso a resolver vê a duração do seu cálculo afectada por muitos outros factores, como a solução inicial, adequabilidade da malha computacional, taxa de ocupação do processo, entre outros.

Verificou-se conveniente que o mecanismo cinético reduzido proposto se limitasse a pouco mais de 40 quarenta reacções químicas elementares. Este número advém da química da oxidação do metano (cerca de 16 reacções), a oxidação do hidrogénio (cerca de 5 reacções) e a produção do NO (cerca de 20 reacções). Assim, numa aplicação computacional tridimensional onde, por inerência do escoamento, se resolvem as equações para o cálculo da continuidade, momento, energia e radiação, entre outras, verifica-se que a carga computacional imposta ao sistema pelas reacções da cinética química é bastante elevada, podendo-se, assim, considerar como bastante optimista a utilização deste número de reacções elementares.

O processo de obtenção e validação desse mecanismo passou pela obtenção de determinados objectivos parciais:

- Montagem de uma bancada de ensaios com respectivo sistema de alimentação e sistema de aquisição de dados para realização de ensaios experimentais com queimador do tipo Padley-Sugden (1958);
- Utilização de uma aplicação computacional unidimensional para validação do mecanismo reduzido proposto relativamente ao mecanismo reduzido de Romero (Romero, 1998) e diversos mecanismos detalhados de referência (Hori *et al.*, 1998; Smith *et al.*, 1999; Konnov, 2000; Baulch, 2004; Center for Energy Research, 2005 e Zabetta & Hupa, 2006);
- Utilização de uma aplicação de CFD para implementação do mecanismo cinético proposto, com consequente realização de ensaios para estudo do mecanismo proposto e aferição através de resultados experimentais; e
- Comparação dos resultados experimentais com alguns resultados numéricos, utilizando, para isso, diversos parâmetros como a temperatura e presença ou ausência de determinadas espécies químicas a determinadas distâncias axiais do queimador, que podem, também, representar tempos de residência.

1.4 Âmbito

Neste trabalho utilizou-se um processo de combustão típico onde se estudou a reactividade do sistema hidrogénio/metano com oxigénio e árgon.

Através de um sistema de combustão com chamas de metano com ou sem a presença de compostos azotados, pretendeu-se facilitar e estudar a formação e destruição de óxidos de azoto. O processo de combustão em estudo decorrerá numa atmosfera de oxigénio e árgon, onde este substitui o azoto nas proporções volúmicas dos principais constituintes do ar atmosférico.

A utilização de árgon evita a produção de NO_x térmico, decorrente de uma combustão com ar. Desta forma é possível estudar-se a produção de óxidos de azoto provenientes da combustão com hidrocarbonetos (NO-imediato) e do azoto presente no combustível (NO-combustível), bem como controlar a temperatura da combustão.

A quantidade de árgon utilizado na mistura poderá ser superior, em casos onde as temperaturas obtidas em chama se prevejam acima dos limites de detecção do equipamento disponível, com o fim de baixar a temperatura de chama.

Nesta perspectiva foram estudadas chamas sem hidrocarbonetos, onde não há lugar à produção de NO-imediato e chamas com dopagem de amónia ou cianeto de hidrogénio, para simular o azoto presente no combustível.

O trabalho experimental serviu, principalmente, para validação dos modelos numéricos, através da comparação de resultados numéricos e experimentais, quer num sistema unidimensional, quer num sistema tridimensional com escoamento reactivo completo.

Para a realização do estudo numérico, pretendeu-se criar um mecanismo cinético reduzido que quando comparado com o mecanismo reduzido de Romero (1998) apresentasse melhores resultados, relativamente a 3 mecanismos detalhados, utilizados como referência. O mecanismo de Romero (1998) foi o mecanismo cinético mais reduzido encontrado que incluía reacções elementares.

O mecanismo reduzido, após validação numérica, foi implementado num programa de CFD. Foi desenvolvido um volume de controlo em representação do queimador utilizado no trabalho experimental e foram introduzidos todos os parâmetros que simulam o trabalho experimental, como caudais, temperaturas, bem como as espécies reagentes e as suas proporções.

O trabalho numérico, com escoamento reactivo, permitiu abranger todas as situações testadas no trabalho experimental e os pontos favoráveis e desfavoráveis do mecanismo reduzido proposto foram apresentados.

Por último, a validação dos resultados numéricos, quer na aplicação unidimensional, quer na aplicação tridimensional com escoamento reactivo, foi efectuada contra os resultados obtidos experimentalmente.

Desta forma, foi possível obter um mecanismo cinético reduzido que simula a combustão com chamas de metano em aplicações tridimensionais com ou sem adição de compostos azotados.

1.5 Organização

Esta dissertação apresenta o trabalho experimental e numérico relativo ao processo de combustão com chamas de hidrogénio e/ou metano num queimador de bancada do tipo Padley-Sugden (1958). Neste trabalho é analisada quer a influência das condições de funcionamento, quer da composição da mistura de alimentação. Apresentam-se três mecanismos cinéticos detalhados e um reduzido que permitem validar a proposta de um novo mecanismo cinético reduzido. São efectuados ensaios numéricos, com o mecanismo cinético reduzido proposto neste trabalho, em duas aplicações computacionais, uma unidimensional e outra tridimensional com escoamento reactivo completo.

No Capítulo II é apresentada uma resenha histórica e descrição bibliográfica detalhada de todo o processo desde a alimentação e funcionamento do queimador, passando pela evolução, nas últimas décadas, dos mecanismos cinéticos detalhados, até à descrição de diversos métodos de diagnóstico para a obtenção de resultados, quer na perspectiva intrusiva, com os respectivos métodos analíticos disponíveis, quer na perspectiva óptica, com descrição de algumas das técnicas de utilização mais frequente.

No Capítulo III encontra-se descrita a parte laboratorial do trabalho, e que inclui a descrição da bancada de ensaios, o equipamento utilizado nos ensaios experimentais, os ensaios efectuados, com as respectivas definições da mistura combustível e dopagens utilizadas, bem como a apresentação e discussão de resultados quanto às espécies químicas, temperatura e velocidade dos gases.

No Capítulo IV é apresentado todo o trabalho numérico. Este trabalho começa numa aplicação computacional unidimensional onde se efectua o estudo prévio do mecanismo cinético reduzido proposto, com base na análise de sensibilidade efectuada por Romero (1998), bem como a comparação do mecanismo proposto com os mecanismos detalhados e com o mecanismo de Romero (1998). Numa segunda fase, apresenta-se a definição das propriedades físicas para todas as espécies químicas existentes no mecanismo através da utilização de métodos de estimativa. Na fase seguinte, a terceira, implementam-se quer o mecanismo cinético reduzido, quer as propriedades físicas numa aplicação de dinâmica de fluidos computacional, onde se definem a malha computacional, os critérios de convergência, o modelo de turbulência e de transferência de energia num escoamento reactivo completo para, finalmente, na quarta e última fase se efectuarem ensaios idênticos aos experimentais descritos no Capítulo III e discutir a validade do modelo.

No Capítulo V são apresentadas as conclusões finais relativas ao trabalho apresentado nesta dissertação. São, ainda apresentadas recomendações para trabalho futuro.

No Anexo A apresenta-se a lista de reacções que se descrevem no Capítulo II.

No Anexo B Apresentam-se as soluções químicas necessárias à realização do trabalho experimental, considerando os reagentes disponíveis e as suas purezas.

No Anexo C apresenta-se um estudo efectuado quanto à propagação de incertezas, visto que um trabalho deste tipo inclui muitos e variados equipamentos, todos eles com incertezas associadas.

No Anexo D apresenta-se um ficheiro *premix.inp*.

No Anexo E apresentam-se os mecanismos cinéticos detalhados que se descrevem no Capítulo IV, bem como o mecanismo cinético reduzido de Romero (1998) e o proposto neste trabalho.

No Anexo F apresenta-se uma abordagem resumida ao esforço computacional que um trabalho deste tipo requer, bem como as opções aceites para superar algumas das dificuldades encontradas.

Capítulo II

2 Processo

Este capítulo tem por objectivo fazer uma descrição das várias fases envolvidas no processo de combustão estudado neste trabalho. Muitas mudanças se têm vindo a verificar com o decorrer dos anos, seja ao nível do conhecimento sobre o fenómeno, seja sobre os equipamentos e tecnologias utilizados para o estudo do mesmo.

Reveste-se de significativa importância, a realização de uma revisão sobre a evolução dos mecanismos cinéticos, equipamentos, métodos, procedimentos e bibliografia disponível, que conduzam à conversão termoquímica do combustível em produtos de combustão.

O processo pode ser descrito de forma sucinta através de três fases distintas. Uma fase de pré-combustão, onde se procede à alimentação de combustível e comburente ao queimador, o fenómeno de combustão em chama e uma fase de pós-combustão, onde se pode avaliar os produtos da combustão.

2.1 Queimador e chama

Existem dois tipos distintos de chamas, a de difusão e a de pré-mistura. Cada um destes tipos de chama requer características específicas no escoamento fornecido ao queimador, bem como na alimentação do combustível e do comburente em separado ou em conjunto. Existem queimadores que se encontram adaptados para efectuar uma mistura prévia do combustível com o comburente, outros requerem que a mistura seja realizada a montante do queimador, caso contrário será obtida uma chama de difusão. Nos pontos seguintes são descritos alguns queimadores utilizados para a obtenção de chamas de pré-mistura, bem como o comportamento desse tipo de chamas.

Os queimadores, que aqui se mencionam, utilizam escoamentos laminares e são, principalmente, utilizados para estudar fenómenos cinéticos em chamas. No entanto, considerando a aplicação industrial, Baukal (2004) aponta apenas para os queimadores radiantes, quer os térmicos quer os de parede, na utilização de chamas com pré-mistura. Segundo Colannino (2004), as chamas de difusão são mais adequadas para uma utilização industrial, principalmente, por questões de

segurança, visto que permitem evitar o retorno de chama mas, também, porque as chamas de pré-mistura podem produzir zonas de elevada temperatura na chama que conduzam a um aquecimento não uniforme da carga.

Segundo Colannino (2004), a maioria das instalações com queimadores industriais utilizam velocidades de escoamento bastante mais elevadas que a velocidade laminar de chama, transformando, assim, a natureza de chama de laminar para turbulenta.

2.1.1 Queimador de Bunsen

Este queimador de laboratório foi inventado por Robert Bunsen aproximadamente em 1855 e resultou numa grande revolução para indústria de gás (Figura 2.1a). Até essa altura, só tinham sido usadas chamas de difusão, que são bastante mais luminosas e apresentam tendência para produção de fumos e formar depósitos de carvão nas superfícies que se encontram em contacto com a chama (Gaydon & Wolfhard, 1979). Este tipo de chama tem temperaturas efectivas bastante baixas.

As chamas de pré-mistura têm uma combustão mais limpa e intensa, de onde se pode inferir a existência de uma temperatura efectiva mais elevada. Estas chamas obtêm uma melhor transferência de calor e, comparativamente às anteriores, não têm problemas de fuligem. A produção de uma chama de pré-mistura implica que o gás combustível e o comburente se misturem antes da zona de reacção. Neste caso, o gás combustível é injectado no tubo do queimador por um pequeno orifício e mistura-se com algum ar ambiente (ar primário). A mistura deverá ter um débito de caudal que permita a subida pelo tubo do queimador com velocidade suficiente para evitar o retorno da chama, embora não deva apresentar excesso de débito para não provocar a descolagem da chama. Na boca do queimador dá-se a combustão da mistura com auxílio de ar ambiente (ar secundário). Verificou-se (Padley & Sugden, 1958) que este ar secundário tem um papel importante na estabilização da chama, visto que sem ele os limites, de retorno e descolagem, da chama seriam bastante mais apertados.

No queimador de Bunsen, o gás é alimentado através de um orifício injector com cerca de 15 mm de diâmetro e o ar para a pré-mistura é admitido através de um ou dois orifícios de área variável. Mesmo com os orifícios do ar completamente abertos, a quantidade de ar admitido é, normalmente, insuficiente para obter uma combustão completa (riqueza da mistura combustível superior à unidade), e em alguns casos poderá não chegar nem a metade do ar necessário para a relação estequiométrica. Os orifícios de admissão de ar deverão ter uma dimensão total de cerca de 1,25 vezes a área da boca do queimador (Gaydon & Wolfhard, 1979), por forma a permitir a uma boa homogeneização da pré-mistura. A quantidade relativa de ar para a pré-mistura, também, poderá aumentar com a redução do tamanho do injector de gás, mas isso leva à diminuição do tamanho e da

potência da chama, para a mesma pressão. No caso da pressão aumentar, este fenómeno já não se verifica.

A quantidade de ar primário a admitir é limitada pela pressão de abastecimento do gás e a velocidade máxima do jacto de gás é limitada por Eq. 2.1 (Gaydon & Wolfhard, 1979).

$$v_{\max} \leq 2 \cdot (P_{\text{gas}} / \rho_{\text{gas}})^{1/2} \quad \text{Eq. 2.1}$$

Visto que, para não haver retorno de chama, a pré-mistura tem de subir o tubo e sair do queimador a uma velocidade superior à velocidade de chama, existe um limite máximo para a quantidade de ar a fornecer à pré-mistura, para cada queimador. Lewis & Von Elbe (1987) explicam a teoria que interpreta o fenómeno da mistura de gás combustível com ar e as condições de escoamento no queimador.

No que respeita à dimensão dos queimadores de Bunsen, os limites impostos relacionam-se com a estabilidade e o regular funcionamento da chama. A dimensão mínima para este tipo de queimador encontra-se limitada pela distância de congelamento da reacção, do inglês *quench*, bem como se verifica uma certa tendência para a descolagem da chama proporcional à diminuição da dimensão do queimador. A dimensão máxima tem o problema oposto, isto é, uma tendência crescente para o retorno de chama em função directa da dimensão do queimador, visto que para obter velocidade suficiente em todos os pontos do tubo para evitar o retorno de chama, a velocidade média do gás deve ser aumentada nos queimadores maiores e existe uma velocidade máxima do gás para uma dada pressão de abastecimento.

Para este tipo de queimador considera-se, genericamente, a utilização de dois gases combustíveis com características bastante distintas: o gás de cidade, com cerca de 50% de hidrogénio e o gás natural, com mais de 80% de metano.

A dimensão mais adequada irá depender, também, da natureza do fornecimento do gás. No caso da utilização de gás de cidade, com uma velocidade de chama elevada, o diâmetro normal de um queimador de Bunsen é cerca de 10 mm, com o máximo a aproximar-se dos 20 mm. Já com gás natural, que tem uma velocidade de chama mais baixa, é possível ter queimadores maiores e o queimador é frequentemente concebido para alargar na boca. O gás natural deve ser alimentado com pressão mais elevada, por forma a adquirir inércia suficiente para que a mistura se processe convenientemente.

Segundo Gaydon & Wolfhard (1979), a estabilidade de chama deste tipo de queimador foi estudada, em 1939, com diferentes tipos de combustível dos quais se consideram como mais relevantes, para esta descrição, o hidrogénio e o

metano. Verificou-se, então, que o hidrogénio tem elevada velocidade de chama e tem tendência para o retorno, como tal, os limites de estabilidade são bastante baixos. No caso do metano, verifica-se boa flexibilidade nas condições de utilização, mas com alguma tendência para a descolagem da chama; assim sendo o retorno de chama quase nunca acontece. Beneficiando das características de ambos, a adição de um pouco de hidrogénio diminui a tendência do metano para a descolagem, da mesma forma que a adição de pequenas quantidades de hidrocarbonetos é benéfica para melhorar a estabilidade do gás de cidade. Estes hidrocarbonetos também permitem que uma chama maioritariamente de hidrogénio seja mais visível, o que, no caso de utilização doméstica, se verifica como uma mais valia em termos de segurança. Tendo em conta a Eq. 2.1, a mistura com gases inertes, como o azoto, poderá aumentar a inércia do jacto da mistura para gases com elevadas quantidades de hidrogénio.

O comprimento do queimador é mais um ponto que deverá ser levado em consideração, porque para se conseguir uma mistura em boas condições e permitir que a turbulência criada pelo jacto de gás se dissipe, é necessário utilizar um queimador comprido, mas se o tubo do queimador for excessivamente comprido, pode-se verificar um aumento da perda de carga, dificultando, assim, a mistura. Para chamas de gás natural, Gaydon & Wolfhard (1979) mencionam que o comprimento deve ser cerca de 6 vezes o diâmetro da boca, no entanto, para o gás de cidade, com velocidade de chama e caudal mais elevados, é necessário um queimador mais comprido, possivelmente cerca de 10 vezes o diâmetro da boca. O orifício deverá estar alinhado de forma precisa para permitir a estabilidade adequada. Os melhores queimadores possuem orifício e entradas de ar reguláveis.

Os melhores queimadores têm o injector, bem como as entradas de ar reguláveis e o injector deverá estar alinhado de forma precisa para melhorar a estabilidade.

Quando o caudal de ar primário se encontra no máximo (chama menos rica e mais próxima da estequiometria), a chama produzida num queimador Bunsen tem uma zona luminosa interior em forma de cone com cor azul ou verde, denominada cone interior, que se encontra envolvida por uma zona de chama azul-violeta pálido, normalmente conhecida como cone exterior, embora não seja efectivamente cónica.

Visto que a chama típica de Bunsen é demasiado instável para ser utilizada em estudos detalhados de chamas, tornou-se necessário encontrar alternativas.

2.1.2 Queimador de Méker

As principais limitações do queimador de Bunsen são a inadequada mistura de ar e a tendência para o retorno de chama com a utilização de diâmetros elevados. Por volta de 1900, Georges Méker introduziu alterações ao queimador de

Bunsen. A adoção de uma grelha no topo do tubo onde passa a pré-mistura foi suficiente para que, no novo queimador de Méker, se consiga uma melhor mistura de ar, por forma a permitir a obtenção de temperaturas mais elevadas, sendo, ainda, possível utilizar queimadores com maior diâmetro (Figura 2.1b).

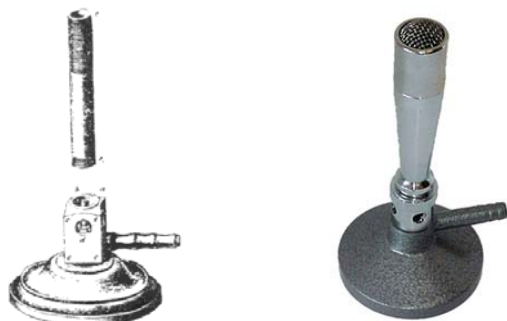


Figura 2.1a e 2.1b: Desenho original do queimador de Bunsen e o queimador de Méker.

O princípio geral de funcionamento é o mesmo, mas a grelha na boca do queimador impede o retorno da chama. Esta grelha é, normalmente, de metal (mais frequentemente níquel), embora possa ser de material cerâmico refractário. Adicionalmente, o queimador de Méker, costuma ter um venturi no tubo entre o injector e a boca do queimador, para melhorar a mistura do ar. Gaydon & Wolthard (1979) apontam que a dimensão ideal para o diâmetro do venturi corresponde a cerca de 40% da área da boca e os orifícios para entrada de ar deverão ter uma área de, pelo menos, 2,25 vezes a da boca (este valor é quase o dobro do utilizado para o queimador de Bunsen). O tamanho dos orifícios na grelha não aparenta ser um factor crítico, no entanto, se os orifícios forem demasiadamente largos existe o risco do retorno de chama através da grelha e se forem demasiado pequenos e juntos, existe a tendência dos múltiplos cones de chama se fundirem num só cone e a chama se afastar da grelha, ficando assim muito mais próximo de um cone semelhante ao de Bunsen.

Os orifícios localizados no centro da grelha poderão usufruir de condições de combustão ligeiramente diferentes das existentes na periferia da chama, visto que não existe ar secundário a chegar a essa zona. Como o ar secundário é importante na prevenção da descolagem da chama, existe alguma tendência para os cones de chama no centro da grelha se tornarem instáveis. Este fenómeno ocorre mais particularmente com combustíveis que tenham velocidades de chama mais baixas e, consequentemente, maior tendência para o retorno de chama, como o metano ou o gás natural.

2.1.3 Queimador de Padley-Sugden

Sentindo a necessidade de trabalhar com chamas mais estáveis, Padley & Sugden (1958) propuseram modificações para um queimador Méker e construíram um queimador com o mesmo princípio de funcionamento, mas segundo as suas próprias especificações. Este queimador, embora se baseie no princípio da combustão com pré-mistura, não tem condições de proceder a essa mesma pré-mistura, necessitando de um misturador a montante, que produza essa mistura. No entanto, este queimador apresenta uma zona de reacção em chama quase plana.

Na Figura 2.2 mostra-se o queimador utilizado para produzir chamas de pré-mistura de hidrogénio, oxigénio e azoto. A chama central, com origem no escoamento (A) e diâmetro de alimentação de 10 mm resulta da combustão acima de um núcleo com 100 agulhas hipodérmicas de aço inox, calibre 20, da Accles & Pollock, com diâmetro interno de 0,55 mm. Este queimador produz cones primários de altura não superior a 0,5 mm e uma chama laminar excelente. Esta chama é protegida por uma segunda chama, proveniente do escoamento (B), concêntrica, alimentada num círculo imediatamente exterior ao da chama principal, com a mesma pré-mistura da chama principal.

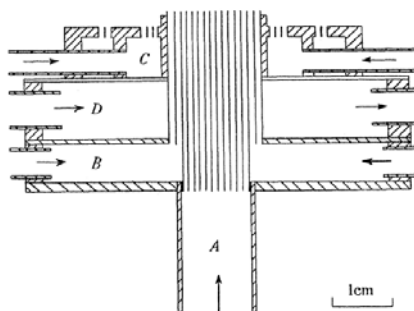


Figura 2.2: Diagrama do queimador utilizado por Padley & Sugden (1958), em corte vertical.

A segunda chama também é laminar e serve para proteger a chama interior dos efeitos do ar admitido por depressão (ar secundário) e para eliminar irregularidades na camada limite da chama interior. Uma chama externa, com origem no escoamento (C) fornece, ainda, protecção adicional às duas chamas interiores. Nesta zona, o queimador é um pouco rebaixado em relação ao nível da parte central. Nas condições descritas, consegue-se uma excelente protecção da chama principal até cerca de 100 mm de distância axial do queimador e a possibilidade de obter temperaturas de chama mais elevadas conduz, ainda, à utilização de um anel com água para arrefecimento (D).

Este tipo de queimador foi largamente utilizado por diversos investigadores em trabalhos sobre cinética onde se verificou a sua adequabilidade (*vide* página 88).

2.1.4 Chamas laminares de pré-mistura

As chamas de Bunsen, onde o gás é misturado por acção da depressão criada pela injeção do jacto de gás, não são muito adequadas para estudo sistemático. Devido aos efeitos da turbulência, a estabilidade da chama é atingida apenas quando se verificam razões de equivalência acima da estequiometria, tornando muito difícil o estudo de misturas mais pobres. Verificam-se, também, muitos problemas em contabilizar a quantidade de ar admitido. Para contornar estes problemas, é mais eficaz estudar chamas onde os gases se misturem num equipamento criado para o efeito, um misturador, a jusante dos caudalímetros e a montante do queimador.

Nos casos em que não exista um misturador, o comprimento do queimador deverá ser de cerca de 300 mm e, para misturas com velocidade de chama bastante elevada, este valor poderá ser superior (Gaydon & Wolfhard, 1979). Quanto ao diâmetro, o valor ideal também depende da velocidade de chama, embora seja mais adequado utilizar o maior diâmetro possível sem atingir o ponto em que a chama se torna turbulenta. Para hidrogénio podem ser usados queimadores com apenas uns milímetros de diâmetro, mas para metano podem ser usados queimadores até 20 mm sem dificuldade. Ainda para o caso específico de chamas com oxigénio, deverão ser utilizados diâmetros bastante inferiores.

Para Gaydon & Wolfhard (1979), a passagem de uma chama de difusão a uma chama de pré-mistura pode ser descrita através de um hidrocarboneto, como o etileno que, em combustão com ar numa chama de difusão, tem, no topo, uma chama luminosa (mais amarela) devido à emissão de partículas de carbono incandescentes. Com a adição de um pouco de ar (no caso de pré-mistura), a chama fica menos luminosa, a zona amarela contrai-se e uma zona exterior azul-violeta começa a surgir. Aumentando um pouco o ar da pré-mistura, o cone interior torna-se evidente com alguma luminosidade amarela residual, na ponta. Esta ponta luminosa desaparece com cerca de metade do ar para uma combustão completa ($\phi = 2$), embora isso devesse acontecer mais cedo, com cerca de $1/3$ do ar estequiométrico. No entanto, verifica-se que, nessa altura, a chama com $\phi = 3$ ainda é bastante amarela.

Depois do desaparecimento da emissividade atribuída ao carbono, o cone interior torna-se mais brilhante, mais pequeno e azul-esverdeado, enquanto que o cone exterior se vai contraindo. À medida que nos aproximamos de valores estequiométricos ($\phi = 1$), o cone interior torna-se menos brilhante e mais azul-violeta e o cone exterior fica mais pequeno e menos distinto. Abaixo do valor de mistura estequiométrica, o cone exterior desaparece, enquanto que o

cone interior se torna mais pálido e violeta. Os gases acima do cone interior emitem uma radiação cinzento-azulada pálida. A partir de um determinado valor da razão de equivalência, a chama descola e extingue-se.

Todos os hidrocarbonetos e combustíveis orgânicos, incluindo o metano, têm este tipo de chama com um cone interior bem marcado, embora determinados combustíveis como o formaldeído não apresentem a ponta luminosa proveniente do carbono; as chamas de difusão destes gases são azuladas. As chamas de hidrogénio, por outro lado, se forem puras, são praticamente não luminosas e não têm cone interior visível, embora exista, no entanto, uma zona cónica, escura, mas sem luminosidade visível na frente de chama.

No que respeita à combustão com oxigénio, normalmente, as chamas de hidrocarbonetos ou de outros combustíveis orgânicos têm uma estrutura semelhante às chamas desses mesmos combustíveis com ar; no entanto, apresentam-se mais brilhantes, particularmente no cone interior. No caso de misturas ricas, mas apenas um pouco mais pobres que a chama de difusão pura, essas chamas têm uma aura luminosa à volta de todo o cone interior. Esta aura representa um espectro em banda, proveniente da emissividade relativa aos radicais C_2 , CH e CN , que devido ao carbono ou às partículas de carbono incipientes se sobrepõe ao meio; e pode ter apenas uns poucos de milímetros de espessura, embora apresente tendência para aumentar e se tornar mais clara em função da razão de equivalência, até se fundir com a luminosidade proveniente do carbono.

Numa chama de hidrocarbonetos, o cone interior corresponde à frente de chama ou zona de reacção, e o cone exterior corresponde à chama de difusão, onde os constituintes oxidantes em excesso (principalmente CO e H_2) sofrem combustão. No caso de misturas muito ricas, a aura visível acima do cone interior é considerada uma zona de temperaturas muito elevadas, onde existe equilíbrio de radicais, como o C_2 e o CH , com emissividade na zona visível do espectro.

Infelizmente esta aura não é fácil de estudar isoladamente, visto que só se observa em chamas muito ricas, onde se verificam bastantes problemas de estabilização, quando não se recorre à introdução de ar secundário. Esta aura só se apresenta visível em chamas muito quentes, tipicamente com oxigénio, sendo, por isso, muito difícil de observar em chamas com ar, comparativamente mais frias.

2.1.5 Estabilização de chamas

Segundo Barnard & Bradley (1985), uma frente de chama tem uma velocidade de combustão característica e é possível obter uma chama estacionária fazendo escoar a pré-mistura com velocidade semelhante, direcção idêntica, mas sentido

oposto ao da frente de chama. Este tipo de chama tem uma estabilidade neutra e a sua posição mudará de forma descontrolada. Em aplicações domésticas e industriais, a estabilidade de chama é conseguida através da ancoragem da chama ao queimador.

Para uma chama laminar típica de pré-mistura, o queimador cumpre três condições: fornece uma combinação de combustível e comburente nas condições adequadas, proporciona uma secção com forma adequada para fornecer um escoamento laminar e actua como poço de calor, o que restringe o movimento da chama. O exemplo mais simples deste tipo de equipamento é o queimador de Bunsen, já mencionado.

O efeito estabilizador do queimador é conseguido pelo anel. O efeito do anel é remover o calor (e, possivelmente, espécies activas) da chama e, assim, reduzir a velocidade de chama na vizinhança. Se a frente de chama se encontra imediatamente acima do anel do queimador, então, a sua posição será determinada pela relação entre as grandezas velocidade de escoamento e velocidade de chama. Alternativamente, se a velocidade de escoamento excede a velocidade de chama, a chama elevar-se-á até que as velocidades sejam idênticas. Assim sendo, dentro de certos limites, a chama manter-se-á, imediatamente, acima do anel.

Para um queimador de escoamento laminar, a velocidade do escoamento é muito baixa próximo das paredes e acima do anel, mas aumenta em direcção ao centro do queimador, resultando num perfil de velocidade em forma de parábola. Em todos os pontos do anel, mas abaixo da distância de extinção, a velocidade de escoamento excede a velocidade de chama e a chama alonga-se a partir do anel para que a velocidade de chama iguale a componente da velocidade do escoamento normal à frente de chama. Segundo Barnard & Bradley (1985), este fenómeno conduz à aparência cónica da chama.

A chama só é estável dentro de certos limites de velocidade de escoamento. Se o escoamento do gás for reduzido progressivamente, será atingido um ponto em que a velocidade de chama excede a velocidade do gás. Neste limite de retorno de chama, a chama torna-se instável e terá tendência a propagar em direcção ao tubo do queimador. Ligeiramente acima do limite de retorno de chama podem ocorrer inclinações da chama. A contrapressão da chama permite a distorção do escoamento e, na região onde a velocidade de escoamento é reduzida, a chama entra no interior do queimador.

No limite do queimador as características da chama serão afectadas pela intromissão de ar atmosférico. Este fenómeno não é particularmente importante quando a chama se encontra próxima do anel, mas com o aumento da velocidade do escoamento, a chama irá elevar-se de forma a compensar e permitir que a

velocidade de chama aumente. A diluição de ar atmosférico tem o efeito oposto, causando diminuição à velocidade de chama. A chama continuará a aumentar até perder estabilidade no limite de descolagem da chama.

Em geral, os valores de velocidade do gás nos dois limites irão depender das dimensões do queimador e da composição do gás. Para misturas ricas em combustível e elevada velocidade do gás, pode ocorrer um segundo fenómeno. Devido à intromissão de ar atmosférico, a mistura irá ficar gradualmente mais pobre acima do queimador, aproximando-se da composição estequiométrica. Devido ao aumento da velocidade de chama, pode-se formar uma chama elevada a alguma distância do queimador.

A chama elevada apresenta dois limites de estabilidade, tal como a chama ancorada. Quando se diminui a velocidade do gás, ocorre a ancoragem da chama para a sua posição normal no queimador. A Figura 2.3 ilustra os limites de estabilidade para diferentes situações de chamas com pré-mistura.

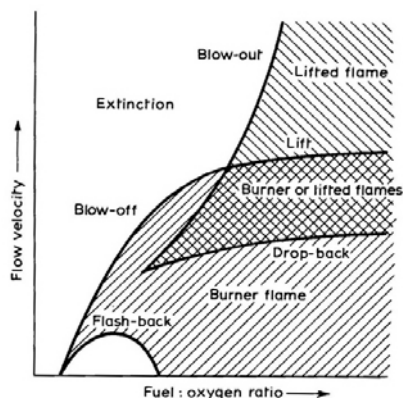


Figura 2.3: Representação esquemática das condições limite para diversas chamas com pré-mistura (Barnard & Bradley, 1985).

2.2 Mecanismos cinéticos

Após a descrição das diferentes possibilidades de alimentação de combustível e comburente ao queimador, dos diferentes tipos de queimadores relevantes para este trabalho, torna-se necessário descrever de forma pormenorizada grande parte dos fenómenos que ocorrem em combustão, na perspectiva das espécies químicas.

No ponto anterior já foi mencionada a existência de emissividade diferenciada proveniente de diferentes espécies e radicais presentes na zona de reacção do fenómeno de combustão. Neste trabalho pretende-se estudar mais particularmente a influência da formação e destruição de poluentes relacionados

com os óxidos de azoto, bem como toda a química que se encontra com eles relacionada.

As reacções químicas com compostos de azoto que ocorrem em processos de combustão têm sido objecto de estudo há mais de cinquenta anos. Grande parte da motivação desta investigação é causada pelo impacto dos compostos azotados emitidos por sistemas de combustão para o ambiente e pelo papel que essas espécies têm na combustão de materiais energéticos. Actualmente, muitas das cadeias reaccionais para formação e destruição de espécies azotadas, em combustão, foram definidas e os parâmetros de muitas das reacções envolvidas foram determinados.

Segundo Hayhurst & Vince (1980), existem duas fontes de azoto, para formação de NO_x , num sistema de combustão: o azoto atmosférico (N_2) que é alimentado ao sistema com o oxigénio e as espécies azotadas existentes no combustível. Exceptuando o caso de chamas ricas ($\phi > 2$), frias ($T < 2000 \text{ K}$) ou dopadas com aditivos azotados, a concentração de NO (adiante representada como [NO]) medida nos gases de combustão é sempre inferior à concentração de equilíbrio à temperatura dos gases quentes, normalmente por várias ordens de grandeza.

Estes investigadores mencionam, no entanto, que quando a temperatura baixa dos 2000 K, a velocidade da reacção é tão baixa que [NO] “congela”, sendo, assim, possível obter valores de [NO] à temperatura ambiente bastante mais elevados do que seria de esperar em condições de equilíbrio a essa temperatura.

Desta forma, a cinética é, claramente, de extrema importância na caracterização da formação e destruição dos óxidos de azoto em chamas, visto que a velocidade de certos passos de reacção é demasiado lenta, não sendo possível aplicar o cálculo para condições de equilíbrio.

2.2.1 NO-térmico

Zeldovich (1946), sabendo que não existia qualquer teoria, comumente aceite, relativa ao mecanismo de formação para óxidos de azoto em chamas, propôs um mecanismo que considera as reacções R2.1 e R2.2:



Fenimore & Jones (1957), Bowman (1973 – Author’s reply) e Hayhurst & McLean (1974) entre outros confirmaram em estudos posteriores que R2.1 é a reacção mais limitante deste mecanismo. Alguns factores assumem particular

relevância para que R2.1 ocorra com menor probabilidade. Segundo Pine (1987), é necessária uma energia de 945 kJ.mol⁻¹ para quebrar a ligação tripla que associa os dois átomos da molécula de azoto. Este valor é bastante superior à energia de dissociação da molécula de oxigénio, com 498 kJ.mol⁻¹ (Pine, 1987). Um outro factor preponderante é a energia de activação, que para R2.1 assume um valor de cerca de 315,7 kJ.mol⁻¹ (Bachmaier *et al.*, 1973, Iverach *et al.*, 1973a e Hayhurst & Vince, 1980) e para R2.2 assume o valor de 26,2 kJ.mol⁻¹ (Baulch *et al.*, 1973, Bowman, 1975, Miller & Bowman, 1989, Glarborg *et al.*, 1995a, Glarborg *et al.*, 1998 e El-Sherif, 1998).

Laidler (1987) apresenta a constante de velocidade de uma reacção química como uma grandeza que relaciona um factor pré-exponencial, relacionado com a frequência de colisão das moléculas, com um factor exponencial, constituído pela energia de activação, a constante universal dos gases perfeitos e a temperatura. A constante de velocidade, também conhecida como Equação de Arrhenius, desde 1889, é representada por Eq. 2.2:

$$k = A \exp(-E_a/RT) \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 2.2}$$

$$k_{R2.1} = 5 \times 10^{13} \exp(-315700/RT) \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 2.3}$$

$$k_{R2.2} = 6,4 \times 10^9 T \exp(-26200/RT) \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 2.4}$$

$$k_{R2.3} = 3,8 \times 10^{13} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 2.5}$$

Muitos investigadores dedicaram diversos anos a reunir valores experimentais para determinar as constantes de velocidade de R2.1 e R2.2. Embora nem todos concordem, as constantes de velocidade que parecem ser mais utilizadas foram determinadas experimentalmente por diversos autores como Bachmaier *et al.* (1973), Iverach *et al.* (1973b) e Hayhurst & Vince (1980) para R2.1 e Baulch *et al.* (1973), Bowman (1975), Miller & Bowman (1989), Glarborg *et al.* (1995a), Glarborg *et al.* (1998) e El-Sherif (1998) para R2.2.

De Soete (1989) menciona que este mecanismo deve o seu nome à elevada temperatura necessária para que $k_{R2.1}$ seja maior que a unidade e cria no mecanismo de NO-térmico uma dependência da temperatura para obter energia de activação necessária para dar início à reacção.

A existência de inconsistências cinéticas em chamas de N₂O/H₂ com aditivos conduziu à teoria de Fenimore & Jones (1957) que R2.2 poderia ser substituída por R2.3, confirmada por outros investigadores principalmente para chamas ricas (Bowman, 1973 e Flower *et al.*, 1974).

A introdução de R2.3 no cálculo cinético é mais evidente quando $[\text{NO}]$ é elevada e a reacção inversa se verifica de importância acrescida (Fenimore, 1971). Considerando que um átomo de N proveniente da dissociação de uma molécula de N_2 se combina com um átomo de oxigénio para produzir uma molécula de NO, as reacções directas R2.2 e R2.3 são idênticas. No entanto, considerando o valor que Miller & Bowman (1989), Drake & Blint (1991), Glarborg *et al.* (1995a) e Glarborg *et al.* (1998) determinaram para esta constante de velocidade, R2.3 tem muito mais facilidade em ocorrer, visto que essa constante de velocidade é muito mais elevada.

Segundo Flower *et al.* (1974) e Hayhurst & Vince (1980), o mecanismo de Zeldovich complementado por R2.3 surge denominado como mecanismo alargado de Zeldovich. Utilizando este mecanismo, e segundo Hayhurst & Vince (1980), a formação de NO deveria ser altamente dependente da temperatura, linearmente dependente de $[\text{O}]$ e independente do tipo de combustível, de tal forma que os níveis finais de emissão deveriam ser proporcionais ao tempo de residência. No entanto, as tentativas de redução das emissões de NO_x , baseadas nestes pressupostos, não foram bem sucedidas, visto que a quantificação da previsão da formação de NO, através deste mecanismo, se verificou bastante insatisfatória. Os investigadores Fenimore (1971), Bowman (1973), Sarofim & Pohl (1973) e Hayhurst & Vince (1980), concluíram que, por via das medições relativas à formação de NO serem efectuadas na zona de reacção primária, os valores medidos de NO se verificavam bastante superiores aos calculados para determinado tipo de chamas e superiores aos encontrados na zona de pós-combustão.

Considerando que R2.1, R2.2 e R2.3 envolvem os radicais O e OH que, também, têm um papel importante no mecanismo de oxidação do combustível, seria necessário agrupar as reacções de NO-térmico à cadeia de reacções que descreve a oxidação do combustível. Mas, devido à elevada energia de activação de R2.1 e à facilidade com que ocorrem as reacções entre o combustível e o oxigénio atómico, é de esperar que o tempo, durante o qual $[\text{O}]$ excede as previsões termodinâmicas, seja insuficiente para a formação significativa de óxidos de azoto. Desta forma, a oxidação do azoto ocorre, maioritariamente, após a combustão, quando $[\text{O}]$ se encontra em equilíbrio termodinâmico com o oxigénio molecular. Do trabalho de Zeldovich (1946) pode-se verificar que o mecanismo de formação de NO-térmico, sendo muito lento quando comparado com a velocidade das reacções de oxidação do combustível, permite a separação dos dois mecanismos, podendo o cálculo do NO vir a ser pós-processado, com base no perfil de temperaturas (Fluent UG, 2005).

Como se pode verificar pela Figura 2.4, R2.1 é a reacção que controla a taxa de formação de NO na zona de pós-combustão (isto é, na região onde a

recombinação de radicais se encontra quase completa e a temperatura homogénea), visto que é a reacção mais lenta.

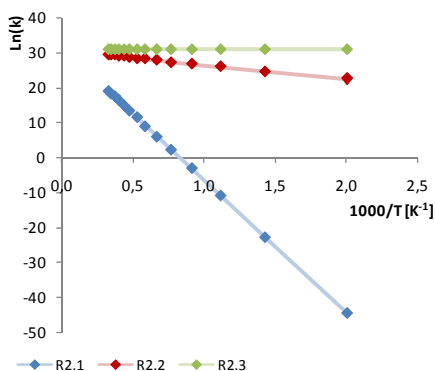


Figura 2.4: Gráfico de van't Hoff para $k_{R2.1}$, $k_{R2.2}$ e $k_{R2.3}$.

Segundo Sarofim & Pohl (1973), a taxa de formação de NO, calculada através do mecanismo alargado de Zeldovich, apresenta concordância com os valores medidos na zona de pós-combustão. No entanto, na zona de combustão, a taxa de formação de NO medida encontra-se bastante acima dos valores previstos.

Foi necessário Thompson *et al.* (1972) considerarem possível a existência de concentrações de radicais em super-equilíbrio, quando se medem taxas de formação de NO na zona de reacção primária, ou próximo desta, para que se obtivesse uma explicação mais conveniente para os mecanismos de formação. Com esta nova ideia, assumindo um equilíbrio quase instantâneo entre os radicais, diversos investigadores (Bulewicz *et al.*, 1956, Sarofim & Pohl, 1973 e Burdett & Hayhurst, 1976) conseguiram encontrar taxas de formação de NO próximas das estimadas, dentro dos parâmetros de precisão experimental e para uma grande variedade de chamas. Outros investigadores (Malte & Pratt, 1974) validaram o mecanismo alargado de Zeldovich, através da medição de [O] por espectroscopia. Embora se tenha conseguido atingir melhor concordância de valores, os níveis de NO medidos continuavam, sistematicamente, a exceder as previsões (Fenimore, 1971, Bowman *et al.*, 1973, Iverach *et al.*, 1973a, Malte & Pratt, 1974 e Malte *et al.*, 1976).

2.2.2 NO-imediato

No ponto anterior foi mencionado que o mecanismo de Zeldovich, frequentemente, faz estimativas por defeito para a taxa de formação de NO e que, apesar do alargamento do mecanismo básico através de R2.3, continua a alcançar resultados pouco correctos, embora um pouco mais concordantes. O mecanismo de Zeldovich por si só não considera a existência do fenómeno

observado por Fenimore, nem a sua variação com o tipo de combustível, temperatura, pressão ou estequiometria.

Fenimore (1971), Iverach *et al.* (1973a) e Iverach *et al.* (1973b) concluíram que o NO formado nas chamas ricas de hidrocarbonetos não poderia ser explicado pela teoria das concentrações em super-equilíbrio, visto que as concentrações necessárias para explicar a formação de NO observada teriam de ser, significativamente, maiores que as concentrações de equilíbrio.

Fenimore (1971) obteve perfis axiais de [NO] para chamas planas de pré-mistura. Neste seu trabalho, Fenimore (1971), determinou [NO] em diversos pontos da chama. Através do valor dessas concentrações, da posição dos pontos de medição e da velocidade calculada dos gases de combustão, foi possível relacionar [NO] com o tempo de residência e extrapolar o valor de [NO] para $t = 0$ (ordenada na origem), como se pode verificar na Figura 2.5. Foram, frequentemente, verificadas intercepções positivas, que indicam rápida produção de NO na zona de reação, que Fenimore denominou *prompt* (imediato). Neste trabalho foram efectuados testes a chamas com e sem hidrocarbonetos, verificando-se que em chamas sem hidrocarbonetos este fenómeno não é observado. Fenimore (1971) postulou, então, que o NO é produzido pelo ataque de um fragmento de hidrocarboneto a uma molécula de azoto.

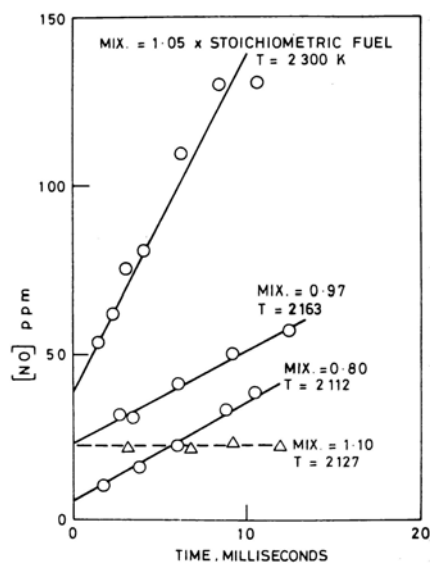
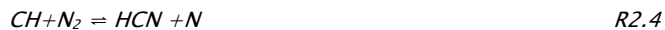


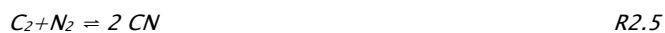
Figura 2.5: [NO] em função do tempo de residência (Fenimore, 1971).

Fenimore (1971) sugeriu ainda que a formação de NO-imediato poderia ter contribuições de HCN e de CN através de R2.4 e R2.5 e a sua subsequente

conversão em NO (possivelmente através de reacção com OH), como será discutido adiante.



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 13 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{Eq. 2.6}$$



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 34 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{Eq. 2.7}$$

Quanto a efeitos decorrentes da variação das condições de combustão, foram considerados o tipo de combustível, a temperatura, a pressão e a estequiometria.

No que respeita ao tipo de combustível, enquanto o mecanismo de Zeldovich é independente do tipo de combustível, Fenimore (1971) verificou a não existência de NO-imediato em chamas de H₂ e de CO/H₂, ambas estequiométricas e a temperaturas de 2080 K e 2250 K, respectivamente; no entanto, o mesmo investigador encontrou NO-imediato em chamas de etileno, metano e propano. Esta diferenciação no combustível, para chamas de pré-mistura, foi confirmada por Iverach *et al.* (1973a), Malte & Pratt (1974), Tagaki *et al.* (1974) e Burdett & Hayhurst (1976), entre outros. Segundo Hayhurst & Vince (1980), para a mesma temperatura e estequiometria, as chamas de hidrocarbonetos apresentam menores concentrações de todos os radicais não-fenil, como H, OH e O, comparando com chamas de hidrogénio, porque os fragmentos de hidrocarboneto inibem o desdobramento da cadeia reaccional.

Quanto à temperatura, Fenimore (1971) concluiu que os níveis de NO-imediato são pouco dependentes da temperatura, o que não se verifica com R2.1, que é altamente endotérmica, o que, também, foi confirmado por outros investigadores (De Soete, 1974, Heberling, 1976 e Hayhurst & Vince, 1977). Esta situação não é inconsistente com o passo limitante da reacção, que envolve um radical fenil e uma molécula de azoto.

Os perfis da produção de NO-imediato encontrados por Fenimore (1971) e Heberling (1976), como consequência da pressão são, maioritariamente, inconsistentes com o mecanismo de Zeldovich. Fenimore (1971) descobriu que, para uma chama com $\phi = 0,8$ e $P = 1 \sim 3$ atm, [NO]-imediato varia, aproximadamente, com $P^{1/2}$. Esta situação parece excluir [O] em super-equilíbrio como principal causa da rápida e precoce formação de NO (Heberling, 1976), visto que pressões mais elevadas beneficiam a combinação de radicais à custa da propagação das cadeias reaccionais.

Quanto à estequiometria, verificou-se (Iverach *et al.*, 1973a, Ay & Sichel, 1976 e Malte *et al.*, 1976) que as chamas ricas em combustível produzem mais NO-imediato do que as chamas pobres ou estequiométricas à mesma temperatura e Fenimore (1971) encontrou, de facto, um máximo em $\phi = 1,4$. Esta talvez seja a principal razão para Fenimore recusar o esquema de Zeldovich como fonte do NO-imediato, visto que $[O]$ diminui várias ordens de grandeza proporcionalmente à razão de equivalência da mistura. Contrariamente, o CH e o C_2 têm uma concentração máxima com $\phi = 2,5$ em chamas de oxi-acetileno (Bulewicz *et al.*, 1970). Iverach *et al.* (1973a), ao reproduzirem os ensaios de Fenimore (1971) com algumas chamas ricas de hidrocarbonetos, vieram a concluir que, para o mecanismo de Zeldovich contabilizar o NO produzido na zona de reacção, $[O]$ teria de exceder em diversos milhares o seu valor em equilíbrio, o que corresponderia a duas ordens de grandeza acima da qual se encontrava (super-equilíbrio).

2.2.3 A formação do HCN

Supondo que o ataque de um fragmento de hidrocarboneto a uma molécula de N_2 é de facto o primeiro passo para a produção do NO-imediato, será natural procurar espécies intermédias, do tipo cianeto simples como o CN, o HCN ou o C_2N_2 . Bachmaier *et al.* (1973) utilizaram dois métodos de medição de $[HCN]$, tubos de Dräger e titulação, numa série de chamas de pré-mistura com diferentes condições de estequiometria e temperatura entre os 1900 K e os 2250 K; em ambos os métodos obtiveram valores semelhantes. Nas chamas pobres não foi detectado HCN. Em chamas com $\phi = 1,1 \sim 1,35$, o HCN surgia na zona de reacção e desaparecia na zona de formação rápida de NO.

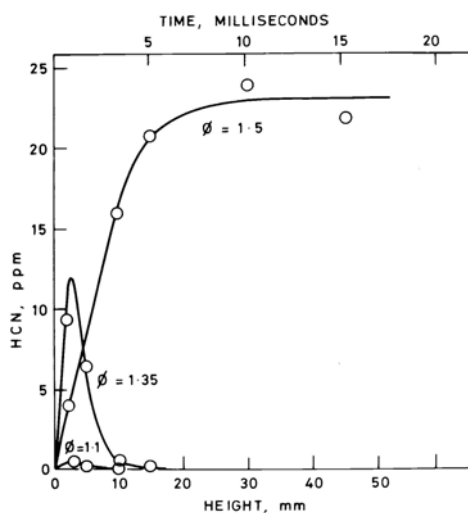


Figura 2.6: Perfil de HCN em chamas ricas de propano-ar (Bachmaier *et al.*, 1973).

No entanto, nas chamas mais ricas ($\phi > 1,5$), o HCN era detectado, visto que a sua concentração atingia um nível estabilizado, mesmo depois de 15 ms, como se pode verificar na Figura 2.6. Num sistema idêntico foram encontrados cianetos (maioritariamente HCN) em concentrações acima de equilíbrio (Haynes *et al.*, 1974), que concordaram com os resultados anteriores, mas acrescentando a observação de que, para qualquer série de chamas, o valor máximo de [NO] na origem está associado à maior taxa inicial de desaparecimento de [HCN].

Morley (1976) verificou que a quantidade de HCN, corrigida para as concentrações de N₂ e hidrocarbonetos, não depende da sua origem ser NO, CH₃CN, NH₃ ou uma piridina. Verificou, também, que essa quantidade varia linearmente com o N-combustível e que este é convertido na totalidade em HCN, considerando como negligíveis as variações decorrentes do erro experimental.

Uma forte razão para invocar o conjunto de cianetos (HCN e CN), com as respectivas concentrações definidas em função do equilíbrio rápido de R2.6, é o seu papel como intermediário, quase obrigatório, na conversão do azoto combustível (N-combustível) em NO, como discutido adiante.

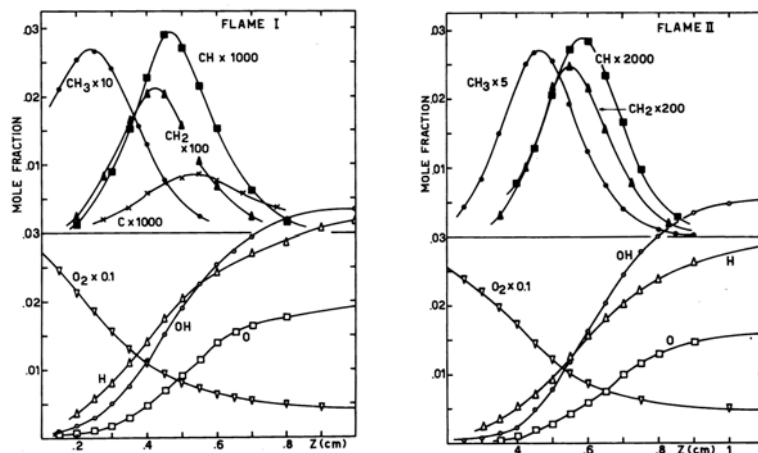
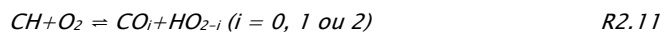


Existem três pontos fundamentais que não permitiram que o mecanismo de formação de HCN ficasse perfeitamente definido: os muitos radicais de hidrocarbonetos que podem atacar N₂ têm uma existência curta, a cinética dessas reacções não era conhecida na sua totalidade, e a extensão das condições de equilíbrio para os radicais na zona de chama não é clara, ao contrário do que acontece com as chamas de hidrogénio (Hayhurst & Vince, 1980).

Outros investigadores (Peeters & Vinckier, 1974) mediram concentrações de radicais, em chamas de etileno (e metano) com oxigénio e árgon, e os resultados estiveram de acordo com a possibilidade de CH₂ e CH se encontrarem em equilíbrio mútuo (Figuras 2.7a e 2.7b). Foi verificado (através da possível sequência R2.7 e R2.8) que o CH não provém directamente de CH₃, embora o CH₂ se forme, maioritariamente, a partir de CH₃ em chamas de metano (R2.7), ou a partir de C₂H₄ em chamas de etileno (R2.9).

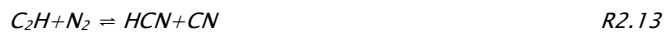


Desta forma, verifica-se que o mecanismo para a destruição do CH_2 e do CH depende, principalmente, da estequiometria, de acordo com R2.10 e R2.11.



Figuras 2.7a e 2.7b: Perfis de frações molares em chamas de $\text{C}_2\text{H}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi = 1,06$) e $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ ($\phi = 0,98$) com $T = 2550 \text{ K}$ (Peeters & Vinckier, 1974).

Apesar das dificuldades, Hayhurst & McLean (1974) eliminaram a possibilidade de qualquer fragmento oxigenado atacar N_2 , com base em parâmetros energéticos, excepto para CH_3O . É, no entanto, de notar, que o estado de transição para R2.12 é pouco plausível, visto que CH_3O é um dos radicais menos abundantes, segundo Hayhurst & Vince (1980).



$$\Delta H_{298}^\circ = 93 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{Eq. 2.8}$$



$$\Delta H_{298}^\circ = 193 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Estes investigadores são da opinião que R2.5, R2.13 e R2.14 são reacções com pequenas contribuições para atacar N₂. R2.5 e R2.13 têm estados de transição tautoméricos¹, sujeitos à formação de enaminas (Morrison & Boyd, 1986), enquanto que R2.14 foi considerada demasiado endotérmica. O tautomerismo não é suficiente para excluir R2.5 e R2.13, visto que estas reacções não são demasiadamente endotérmicas, embora a sua energia de activação possa exceder o calor da reacção, e o C₂ e o C₂H se encontrem em quantidades razoáveis na zona de reacção. Quanto às outras reacções candidatas, R2.4 e R2.15, também, existem algumas possibilidades de produzir HCN através do ataque ao N₂. No entanto, R2.4 tem *spin* contrário, enquanto que R2.15, tal como R2.5 e R2.13, revela impedimento estereoquímico.



$$\Delta H_{298}^{\circ} = 126 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{Eq. 2.10}$$

Blauwens *et al.* (1976), utilizaram um espectrómetro de massa para medir os perfis axiais de concentração de C, CH, CH₂, C₂H e NO na zona de reacção de uma chama de hidrocarbonetos a baixa pressão com pré-mistura e, com base em fundamentos cinéticos, excluíram todas as reacções excepto as R2.4 e R2.15. Hayhurst & Vince (1977) com chamas de pré-mistura de H₂/O₂/N₂ mediram a quantidade de NO-imediato, directamente, a partir do incremento de [NO] causado pela adição vestigial de hidrocarbonetos (CH₄, C₂H₄, C₃H₄) no escoamento. As curvas de [NO] verificaram-se proporcionais a três parâmetros: a [N₂], à quantidade de hidrocarboneto adicionada e ao número de átomos de carbono na molécula de hidrocarboneto adicionada. Hayhurst & Vince (1977) argumentaram que esta observação excluiria qualquer ataque inicial ao N₂ por parte de qualquer espécie que tenha dois ou mais átomos de carbono, o que, para eles, deixaria apenas o CH e o CH₂ como potenciais candidatos para atacar o N₂. Devido à sua estabilidade, o HCN (ou o CN) é, inevitavelmente, um dos produtos da primeira reacção do mecanismo, como se pode ver por R2.4, R2.5 e R2.13 a R2.15.

Blauwens *et al.* (1976), ao examinarem os perfis de [CH] e de [CH₂], verificaram que é extremamente difícil distinguir entre R2.4 e R2.15, visto que [NO] tem proporcionalidade com ambas as concentrações de radicais, o que pode indicar que qualquer relação entre R2.4 e R2.15 alcançará resultados idênticos. No

¹ Tautomerismo é a capacidade que determinados compostos orgânicos têm para reagir em estruturas isoméricas que se diferenciam entre si através da posição de um átomo de hidrogénio e de uma ligação covalente dupla.

entanto, Blauwens *et al.* (1976) conseguiram determinar valores de constante de velocidade máximos para R2.4 e R2.15.

$$k_{R2.4} = 8 \times 10^5 \exp(-46200/RT) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 2.11}$$

$$k_{R2.15} = 2,8 \times 10^6 \exp(-94800/RT) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 2.12}$$

Parece, também, não haver condição para distinguir entre os produtos de R2.4 e de R2.15, devido à existência de equilíbrio através de R2.16.



Morley (1976) optou por R2.4 e considerando concentrações de equilíbrio para os átomos de oxigénio obteve um valor para $k_{R2.4}$ da mesma ordem de grandeza que o valor obtido para a fotólise rápida à temperatura ambiente.

$$k_{R2.4} = 2,4 \times 10^{-20} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ a } \sim 2400 \text{ K} \quad \text{Eq. 2.13}$$

Miyauchi *et al.* (1976) aplicaram uma sonda na zona de reacção de chamas ricas de metano e sujeitaram os resultados a uma análise numérica envolvendo 27 equações para a oxidação do metano e 9 para a formação do NO e encontraram uma quase concordância quantitativa entre os resultados experimentais e as previsões, mesmo considerando R2.15 como único mecanismo de formação de HCN. É, então, assumido que, nos produtos imediatos da reacção hidrocarboneto-azoto, está incluído um radical de cianeto ou uma molécula, que será, possivelmente, o HCN, embora Lifshitz *et al.* (1993) mencionem a existência de outras possibilidades, como por exemplo o NOH.

Mesmo sendo possível que um pequeno fragmento de hidrocarboneto possa separar uma molécula de azoto sem, eventualmente, produzir HCN ou CN (Lifshitz *et al.*, 1993), é difícil conceber um mecanismo assim. A importância destas duas espécies é, também, vincada pelo facto de que todo o NO produzido em sistemas de combustão a partir de NO-combustível passa igualmente por uma destas espécies, ou mesmo pelas duas (Morley, 1976). Consequentemente, depois da formação inicial de HCN e CN, a química da formação do NO-imediato e do NO-combustível é idêntica (Hayhurst & Vince, 1980).

2.2.4 A destruição do HCN

Como é possível verificar, R2.4 e R2.15 têm, respectivamente, N e NH como produtos, para além de HCN. É de notar que o HCN e o CN não são espécies intermédias obrigatórias na formação de todo o NO-imediato, visto que, por exemplo, o azoto resultante de R2.4 pode produzir a mesma quantidade de NO via R2.2, o passo de menor energia do mecanismo de Zeldovich. No entanto, existem vários caminhos para as espécies NH_i e a destruição do HCN é

favorecida em zonas de chama, de forma que não é surpreendente que se estime que o HCN seja interveniente na produção de cerca de 90% do NO-imediato (De Soete, 1974). Em condições de chama, os cianetos aparentam não ter responsabilidade directa na produção de NO, embora R2.17 tenha sido documentada (Basco, 1965) após fotólise rápida à temperatura ambiente.



Segundo Hayhurst & Vince (1980), em chamas de metano/oxigénio/árgon com dopagem de HCN, alguns investigadores observaram que a taxa inicial de destruição do HCN era muito maior do que a taxa inicial da formação do NO, o que sugere a presença de uma espécie intermédia entre o HCN e o NO.

As reacções R2.6 e R2.18 são, normalmente, consideradas em equilíbrio (Boden & Thrush, 1968) em chama, sendo, portanto, difícil de se distinguirem quanto à produção de HCN e CN.



A cadeia reaccional para o consumo de HCN pode, perfeitamente, envolver HCN e/ou CN, embora, segundo Hayhurst & Vince (1980), como a formação de C_2N_2 envolve colisões termomoleculares², entende-se que seja demasiado lenta para ser considerada neste contexto. Haynes *et al.* (1974) e Haynes (1977b) demonstraram que $-\partial(\ln[HCN])/ \partial t$ é proporcional tanto a [OH] como a [H], o que implica um ataque directo ao HCN através do OH ou do H. De outra forma, a diminuição de HCN pode ocorrer através de CN (Hayhurst & Vince, 1980).



Fenimore (1976) optou por considerar o ataque ao HCN através de R2.19 e R2.20. Desta forma concluiu que $-\partial(\ln[HCN])/ \partial t$ é proporcional a $[H_2O]^2/[H_2]$, num conjunto de chamas dopadas com piridina ou com NH_3 .

² Termolecular ou trimolecular, diz-se de uma reacção que envolva três entidades moleculares. Estas reacções são bastante raras devido à improbabilidade de três entidades moleculares colidirem simultaneamente. No entanto, este termo, também, se encontra aplicado a reacções que incluem um terceiro corpo, do tipo: $A+B(+M) = C(+M)$

Considerando que $[\text{OH}]^2$ varia linearmente com $[\text{H}_2\text{O}]^2/[\text{H}_2]$, pouco resta que permita distinguir o mecanismo de Fenimore (1976) do mecanismo de Morley (1976), com o passo limitante do mecanismo a ser determinado por $k_{\text{R2.22}}$.



Segundo Hayhurst & McLean (1974) e com base na perspectiva energética, a diminuição dos cianetos ocorre, mais provavelmente, através de CN que de HCN, embora este se encontre em maior quantidade (aproximadamente uma ordem de grandeza). Para Morley (1976), R2.23 é demasiado lenta para justificar o desaparecimento extremamente rápido de HCN, devido a $k_{\text{R2.23}}$ (Davies & Thrush, 1968).



$$k_{\text{R2.23}} = 5,2 \times 10^6 \exp(-34000/RT) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 2.14}$$

Em contrapartida, e no que respeita ao consumo dos cianetos, segundo Bullock & Cooper (1972), R2.24 tem baixa ou nenhuma energia de activação e é escolhida por Mulvihill & Phillips (1974) em relação a R-2.6, inclusivamente para chamas ricas.



Mulvihill & Phillips (1974) doparam uma chama de hidrogénio, com $\phi = 2,25$ e temperatura de ~ 1500 K, com até 1% de C_2N_2 e os produtos foram controlados com um espectrómetro de massa de 4 pólos. $[\text{CO}]$ foi calculada após calibração na ausência de cianogénio (C_2N_2). Foram encontradas, aproximadamente, as mesmas quantidades de HCN e da mistura CO/CO_2 , o que, segundo Hayhurst & Vince (1980), indicaria que R2.25 seria a reacção primária, seguida quase exclusivamente de R2.24 em oposição a R2.6 e R2.18, o que significa que o CN desaparece antes de começar o equilíbrio dos cianetos.



A oxidação do CN pode ocorrer através de diferentes oxidantes e a temperatura é o factor determinante na escolha desse oxidante. Mulvihill & Phillips (1974), que trabalharam a 1500 K, encontraram o O_2 como oxidante, através de R2.24. Haynes *et al.* (1974) estudaram a destruição de HCN a temperaturas entre 1830 K e 2400 K. Para estes investigadores o oxidante utilizado é o CO_2 , como se pode

observar em R2.26 e, finalmente, para as temperaturas mais elevadas, de 2300 K a 2560 K, Morley (1976) assume o OH como oxidante, através de R2.21.

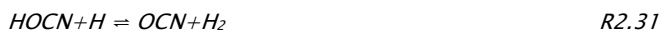
No entanto, Haynes (1977b) não considerou esta última reacção e a ordem da cadeia, $R2.24 \rightarrow R2.26 \rightarrow R2.22$, é assumida pela (crescente) energia de activação, embora o efeito da temperatura em [OH] não deva ser negligenciado. Por fim, Haynes (1977b) propôs um esquema alternativo para chamas ricas, onde R2.22 prevalece acima dos 2300 K, mas que um passo paralelo, possivelmente R2.27, ou procedimento cinético equivalente, poderá ser mais importante a baixas temperaturas (1950~2300 K). Posteriormente, Fenimore (1978) concluiu que a taxa de desaparecimento de HCN varia, directamente, com HCN e OH, o que reforça a ideia de ser OH a atacar HCN ou CN através de R2.27 e R2.21, respectivamente.



Morley (1976) e Haynes (1977b) concordam, com base na cinética, que o OCN e o HOCN deverão ser rapidamente removidos, isto é, o passo limitante na oxidação do HCN é a formação do cianeto e não a destruição da ligação C-N. Esta conclusão é concordante com o efeito da temperatura já mencionado. Entre as possíveis consequências desta situação, encontra-se R2.28 seguida de R2.29, ou R2.30 como sequência de R2.27 e seguida de R2.29 (Morley, 1976 e Haynes, 1977b).



Cabrita (1981) e Hayhurst & Cabrita (1985), com temperatura inferior (1900 K) a Haynes (1977b), propuseram um passo alternativo para a destruição dos cianetos, após a formação de HOCN através de R2.27. Este passo apresenta R2.31 e R2.22 como alternativa a Morley (1976) e Haynes (1977b), substituindo R2.30 e R2.29.



Algumas destas reacções, R2.22 e R2.29, conduzem à formação de aminas que serão, seguidamente, alvo de estudo.

2.2.5 Os radicais NH_i

As espécies NH_i , com i a assumir valores inteiros de 0 a 3, interagem de forma diferenciada com o metabolismo de NO na chama. Na zona de principal de

reacção, estas espécies fazem parte integrante quer do mecanismo de NO-combustível, quer do mecanismo do NO-imediato. Na zona de pós-combustão, segundo Safrany *et al.* (1964), podem reagir com fragmentos de hidrocarbonetos para formar HCN ou, já próximo do passo final da formação do NO-imediato, com um qualquer oxidante para formar NO ou, ainda, com o NO directamente, produzindo N₂.

Na ausência de hidrocarbonetos, a responsabilidade da produção de NO e N₂ está relacionada com o consumo das espécies NH_i na zona de pós-combustão, através de um esquema reaccional, largamente aceite (Haynes *et al.*, 1974, Morley, 1976 e Fenimore, 1976), composto por R2.32 e R2.33.



Neste esquema, NI e NI' são espécies azotadas intermédias e O_x é uma espécie oxigenada, provavelmente OH em chamas ricas (Haynes *et al.*, 1974). Por defeito, as espécies NI e NI' são do tipo NH_i. Quanto à relação entre NI e NI', se por um lado podem ser idênticas, como Seery & Zabielski (1977) e Haynes (1977a) mencionam, também podem estar relacionadas através das reacções equivalentes representadas por R2.34, de onde R2.16 é um caso específico. Neste caso as constantes de velocidade são comparáveis com as do mecanismo de consumo da amónia (Kaskan & Hughes, 1973), embora nem sempre se consiga alcançar um estado estacionário.



Embora existam diversos trabalhos sobre as espécies NH_i na zona de pós-combustão, a diversidade de resultados não permite criar grandes generalizações sobre o papel das espécies NH_i (Hayhurst & Vince, 1980). No entanto, podem ser mencionadas algumas evidências:

- R2.33 é a única reacção que efectivamente diminui os poluentes azotados;
- Alterar o balanço entre as R2.32 e R2.33 poderá ser a forma mais simples de controlar o NO-imediato (e até o NO-combustível), sem comprometer as medidas para diminuição do NO-térmico;
- As constantes de velocidade globais de R2.32 e R2.33 são da mesma ordem de grandeza para uma gama alargada de condições de chama;

- O equilíbrio interno do sistema NH_i é rápido pelos padrões da química da combustão, conduzindo ao abatimento de $[\text{OH}]$, de forma rápida, através de R2.34. No entanto, em chamas quentes com $[\text{OH}]$ muito elevada e onde o mecanismo de Zeldovich se torna importante, a diminuição dos átomos de azoto pode ser demasiado rápida para atingir o equilíbrio químico; e
- Como cada uma das reacções R2.32 e R2.33 pode envolver mais de um tipo de NH_i , o equilíbrio completo pode não ser fundamental. O sistema NH_i pode agir em paralelo com o mecanismo HCN-NH_i , como demonstrado por De Soete (1974), visto que para produzir uma molécula de HCN , através de R2.4, é necessário libertar um átomo de azoto.

2.2.6 Chamas ricas ($\phi \geq 2,5$)

A relevância do fenómeno da formação de NO-imediato em chamas muito ricas é significativa. Cada vez que R2.4 ocorre, existe a possibilidade de se formarem duas moléculas de NO: uma através de HCN e outra através do mecanismo de Zeldovich (R2.1 e R2.2). A formação do NO-térmico necessita de alguns microssegundos, no entanto, o NO-imediato ao fim de vários milissegundos ainda não completou a cadeia reaccional de formação (Hayhurst & McLean, 1974). Como já descrito, foi encontrado HCN e NH_3 bem dentro da zona de pós-combustão, em chamas de hidrocarbonetos, com concentrações acima do equilíbrio local, mas abaixo de $[\text{NO}]$ medido.

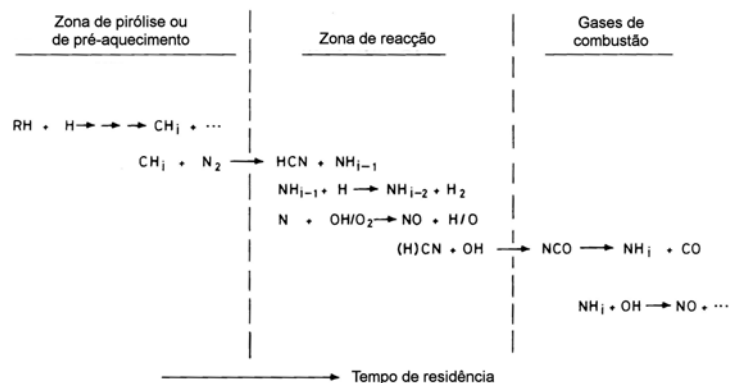


Figura 2.8: Resumo do mecanismo de formação do NO-imediato em chamas com pré-mistura (Hayhurst & Vince, 1980).

O cenário mais plausível para a formação do NO-imediato, em chamas moderadamente ricas ($\phi > 1,5$), tem semelhanças com a Figura 2.8, onde se mostram reacções de pirólise a produzirem hidrocarbonetos que serão utilizados

a jusante (R2.4 e R2.15), bem como os passos subsequentes até à formação de NO.

A partir dos dados de Hayhurst & Vince (1977), verificou-se que o mecanismo do NO- imediato, em chamas muito ricas, tem variações relativamente à descrição da Figura 2.8, ou seja, em chamas muito ricas ($\phi \geq 2,5$), foi medida uma quantidade de NO- imediato produzido através da adição de quantidades controladas de hidrocarbonetos a uma série de chamas com pré-mistura de H_2 , O_2 e N_2 , o que levou a concluir que:

- As concentrações de NO- imediato foram cerca de vinte vezes superiores às esperadas em equilíbrio;
- Quando a quantidade de hidrocarbonetos adicionados excede 1%, em volume, o valor de [NO] aumenta na zona de reacção até um máximo e depois diminui repentinamente. Embora o NO estivesse a ser destruído nos gases de combustão, foi possível estimar a produção total de NO- imediato, utilizando o mesmo método de Fenimore (1971);
- A quantidade de NO- imediato produzido na chama foi proporcional a $[N_2]$ e à quantidade de hidrocarboneto adicionada (desde que este valor fosse inferior a 1%) e o seu máximo apresenta proporcionalidade inversa a ϕ ; e
- O valor de NO- imediato é proporcional ao número de átomos de carbono existentes na molécula de hidrocarboneto usada na dopagem da chama. Embora esta situação se mantenha em chamas ricas, as linhas de extrapolação na direcção do queimador já não interceptam a origem dos eixos e o declive diminui em função do aumento da razão de equivalência.

Caso certas anomalias em chamas ricas se manifestem, apenas, através da diminuição do aumento de [NO]- imediato, em função do aumento de ϕ e do conteúdo de carbono, seria possível integrá-los na Figura 2.8. Neste caso, devido à falta de radicais oxidantes, o HCN e/ou o NH_3 sobrevivem em concentrações apreciáveis e, como tal, o azoto resultante deveria, também, variar linearmente com a concentração do hidrocarboneto adicionado, como se pode deduzir de R2.35.

$$[N]_{\text{combinado}} = [NO] + [HCN] + [NH_3]$$

R2.35

Considerando R2.2 e R2.3, tal não se verifica, visto que a destruição de NO, ou de uma espécie intermédia na formação de NO, está a ocorrer em chamas com

mais de ~1,5%, em volume, de hidrocarboneto adicionado. Como as observações indicam que o núcleo desta destruição deve ocorrer na zona de reacção ou próxima dela, os radicais fenil ou os radicais amina poderão ser os responsáveis. Hayhurst & Vince (1980) consideraram que R-2.1, R-2.4 e R2.36 a R2.42 são algumas das reacções com energia de activação razoavelmente baixas que poderão assumir esse papel.

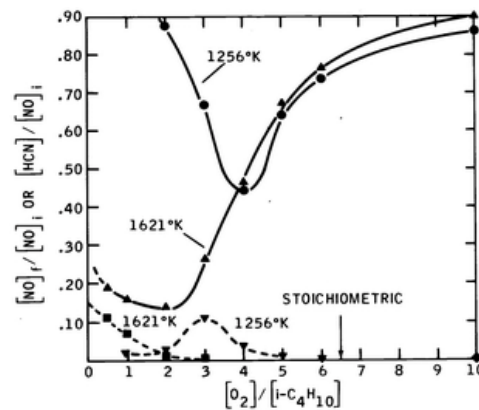
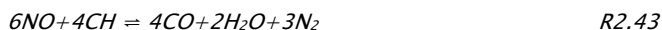


Figura 2.9: $[NO]_f$ (a cheio) e $[HCN]$ (a tracejado), em função de $[O_2]/[i-C_4H_{10}]$, a 1256 K e 1621 K (Myerson, 1974).

Myerson (1974) conseguiu ser bem sucedido em destruir a maior parte (cerca de 90%) do NO nos gases, num sistema simulado de efluentes de emissões gasosas de combustão, através da injeção de uma mistura de hidrocarbonetos e oxigénio

em quantidades cuidadosamente controladas. O parâmetro mais crítico foi a relação Hidrocarboneto-O₂. Na Figura 2.9 de Myerson (1974), verifica-se que se [O₂]/[i-C₄H₁₀] for ligeiramente superior a 2, com ϕ a assumir um valor um pouco superior a 3,25, [NO] é mínima e não ocorre formação apreciável de HCN. Myerson (1974) considerou que o oxigénio tem parte activa na formação e destruição de espécies envolvidas e críticas para a redução de NO. Esta ideia, por sua vez, significa que a adição inicial de oxigénio à mistura Hidrocarboneto-NO beneficia a produção de espécies fortemente redutoras como CH, CH₂ e similares, não considerando os radicais livres, que de outra forma teriam de ser produzidos pelas reacções de pirólise, mais lentas. Segundo Hayhurst & Vince (1980), o mecanismo proposto por Myerson (1974) para a redução de NO passa por R2.36, R2.39, R2.40 e R-2.1, assumindo a reacção global que se pode observar em R2.43.



Yamagishi *et al.* (1974) conseguiram definir um declive constante para [N]_{combinado}, em função de ϕ . Segundo Yamagishi *et al.* (1974), [N]_{combinado} assume o valor de 49 ppm para $\phi = 1,4$ e diminui para 7 ppm com $\phi = 2,0$. Estes investigadores, ainda, encontraram um máximo de [HCN] com 16 ppm para $\phi = 1,7$. Parece, assim, claro que é possível eliminar NO sem produzir HCN, o que pode ser conseguido através de CH_i.

$$[NO]_{max} = k_{R2.31}[NI][O_x]/k_{R2.32}[NI'] \quad R2.44$$

No entanto, e considerando o cálculo de [NO]_{max} através de R2.44, Iverach *et al.* (1973a) mencionaram a possibilidade de [NO] poder exceder [NO]_{max}, por breves instantes, em chamas de hidrocarbonetos ricas e, relativamente, frias, onde [NH_i] é muito elevada e [O_x] (neste caso, idêntico a [OH]) se encontra em super-equilíbrio. Posteriormente, nos gases de pós-combustão [NO] volta a cair para [NO]_{max}.

Segundo Hayhurst & Vince (1980), parece, também, improvável que as observações mencionadas quer por Yamagishi *et al.* (1974), quer por Iverach *et al.* (1973a), principalmente R2.3, possam ser interpretadas sem recurso a outros elementos redundantes ao sistema NH_i. Bachmaier *et al.* (1973) verificaram que o HCN sobrevive durante mais tempo em chamas de hidrocarbonetos com pré-mistura e $\phi = 1,5$, se tiver uma concentração superior a [NO]. Com esta razão de equivalência, já se encontram cumpridos os requisitos de elevada [NH_i] e de [OH] em super-equilíbrio. É suposto [NO] voltar a decair para [NO]_{max} nos gases de pós-combustão, um valor que, em condições isotérmicas, deve variar linearmente com [OH], mas independente de qualquer outra variável, caso se

considere que NI e NI' sejam equivalentes ou se encontrem em equilíbrio, através de R2.34.

Adicionalmente ao esquema de Iverach *et al.* (1973a), foi necessário definir outro mecanismo de destruição de NO na chama e o que se assumia como mais provável (Myerson, 1974) era a sequência R2.36 e R-2.1, embora as contribuições de CH₂ e de CH₃ não pudessem ser excluídas.

Parece, então, que antes de ocorrer uma formação apreciável de NO, proveniente de HCN, em chamas extremamente ricas e apesar de CH desaparecer demasiado cedo, na zona de reacção, em chamas pobres ou moderadamente ricas, este consegue sobreviver tempo suficiente para atacar o NO. As reacções de CH_i com NO devem ser bastante mais rápidas do que permitiria a energia de activação de 84 kJ.mol⁻¹, sugerida por Myerson (1974), mesmo aceitando, para o factor pré-exponencial, um valor com ordem de grandeza superior à estimada para R2.4 e R2.15 por Blauwens *et al.* (1976).

De facto, segundo Hayhurst & Vince (1980), as reacções CH_i-NH_i abundam com consequências resultantes na maior formação de HCN. Esta situação não só se limita a retardar a produção de NO-imediato, como chega a impedir essa mesma produção. Verifica-se, então, que NH_i se coloca como concorrente directo do azoto molecular para reagir com o CH_i disponível e que a probabilidade de dois NH_i colidirem e formarem N₂ é maior quando OH é escasso.

2.2.7 NO-combustível

Segundo Bowman (1975), verifica-se que os compostos azotados existentes no combustível são uma importante fonte de óxidos de azoto. O conteúdo em azoto de um combustível fóssil pode variar consideravelmente, desde quase 0% nos destilados leves, até cerca de 2,5% nos asfaltenos. Durante uma destilação, o N-combustível concentra-se nas fracções mais pesadas, e é, principalmente, para estes combustíveis que o N-combustível é importante como potencial fonte de NO. Nos combustíveis destilados, o N-combustível pode existir na forma de aminas ou de compostos anelares (tais como piridinas, quinolinas, pirróis e carbazóis). O conteúdo em azoto da maioria dos carvões encontra-se entre 1 e 2%, em massa. Durante a combustão com combustíveis destilados ou carvões, os compostos orgânicos azotados presentes no combustível entram em decomposição por efeito da temperatura antes de entrarem na zona de combustão. Consequentemente, as espécies precursoras na formação do NO serão, genericamente, compostos azotados de baixo peso molecular, tais como o NH₃, o HCN, o CN, etc.

Valores existentes (Fenimore & Jones, 1961, Maclean & Wagner, 1967, Bowman, 1973 e Haynes *et al.*, 1974) indicam que a oxidação de muitos dos compostos

azotados para NO é rápida, ocorrendo numa escala de tempo comparável com as reacções de combustão. Na vizinhança da zona de reacção, [NO] excede largamente os valores calculados para o equilíbrio. Na zona de pós-combustão, [NO] diminui, de forma relativamente lenta para misturas pobres e de forma mais rápida para misturas ricas (Fenimore & Jones, 1961, Fenimore, 1971, Cernansky & Sawyer, 1974, Haynes *et al.*, 1974, Hayhurst & Vince, 1977 e Haynes, 1977b). A conversão de N-combustível em NO é particularmente sensível à razão de equivalência. Desta forma, foram obtidos valores de NO relativamente elevados para chamas pobres e estequiométricas, da mesma forma, foram encontrados valores baixos para chamas ricas. Estes valores de NO são, ligeiramente, dependentes da temperatura, em contraste com a formação de NO-térmico, proveniente do azoto molecular, que apresenta uma forte dependência da temperatura.

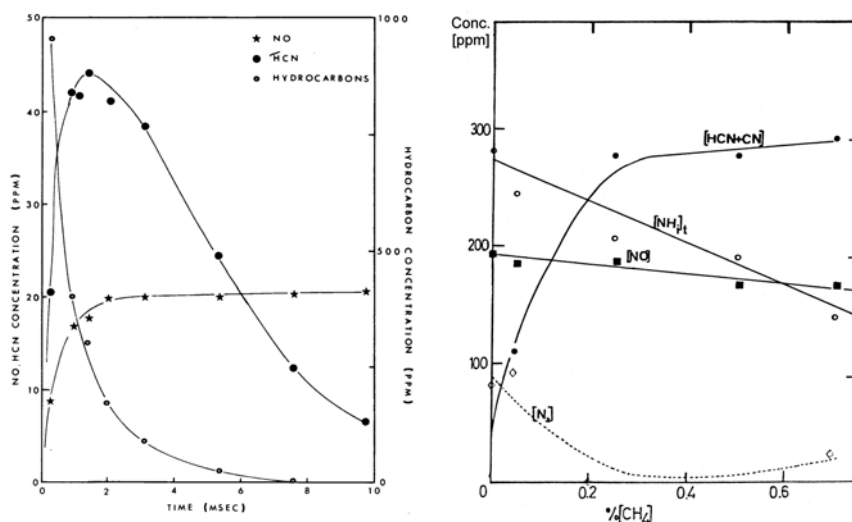
Diversos investigadores (Fenimore, 1971, De Soete, 1974, Haynes *et al.*, 1974) propuseram mecanismos para explicar estes resultados. Fenimore (1971) e De Soete (1974) propuseram um mecanismo em que o componente azotado primário do combustível reage para formar uma espécie azotada intermédia (tal como HCN, CN, NH₂, NH, N). O passo inicial pode envolver a pirólise do componente azotado ou reacção deste com o combustível ou, até, com um fragmento de combustível. De seguida, a espécie azotada intermédia reage através de uma de duas vias de reacções concorrenciais, ou seja, no caso da espécie azotada reagir com o oxigénio de outra espécie, irá formar NO, mas se reagir com outra espécie azotada formará N₂.

Baseado na constatação experimental que a formação de NO e o processo de combustão ocorrem numa escala temporal semelhante, é, normalmente, assumido que as reacções que envolvem espécies azotadas (excepto N₂) são suficientemente rápidas, por forma a que as concentrações dessas espécies se encontrem em equilíbrio umas com as outras, muito cedo. Para calcular o valor de NO, o equilíbrio parcial das espécies azotadas é conjugado com o processo de combustão e com um esquema cinético de formação e destruição de NO. Esta hipótese de equilíbrio parcial simplifica de sobremaneira o cálculo do valor de NO, visto que o número de equações cinéticas necessárias para descrever a conversão do N-combustível é bastante reduzido (Bowman, 1975).

Nas Figuras 2.10a e 2.10b (página seguinte) podem-se observar, respectivamente, os perfis de concentração de hidrocarbonetos, HCN e NO típicos, em função do tempo de residência (Haynes *et al.*, 1974) e de diversas espécies azotadas (HCN+CN, NH₃, NO e N₂) em função dos hidrocarbonetos adicionados à chama (Cabrita, 1981).

Na Figura 2.10a pode-se verificar a existência de uma relação próxima entre a diminuição dos hidrocarbonetos e a formação de HCN, de tal forma que a

rápida diminuição de HCN não ocorre sem que os hidrocarbonetos tenham desaparecido, na sua quase totalidade. Na mesma figura, pode-se acompanhar os aumentos rápidos de $[\text{NO}]$ e $[\text{HCN}]$ até $t = 2$ ms, com valores de 20 e 45 ppm, respectivamente. Seguidamente $[\text{NO}]$ mantém-se constante e $[\text{HCN}]$ diminui, de forma que em $t = 10$ ms assume o valor de 8 ppm. A quantidade total de hidrocarbonetos diminui ao longo da chama, até zero em $t = 8$ ms. É possível observar-se uma relação directa entre os hidrocarbonetos e o HCN.



Figuras 2.10a e 2.10b: Perfis de NO, HCN e hidrocarbonetos em chama de etileno-ar (Haynes *et al.*, 1974) e variação de espécies azotadas em função da quantidade de hidrocarboneto adicionada a uma chama rica de hidrogénio (Cabrita, 1981).

Na Figura 2.10b podem-se observar o comportamento do N_2 e do conjunto dos cianetos ($\text{HCN} + \text{CN}$) que diminuem e aumentam, respectivamente, até 0,3% de CH_4 adicionado à chama, atingindo, então, um patamar estabilizado. Por outro lado, verifica-se que se o $[\text{NO}]$ pouco varia, embora diminua um pouco, já o $[\text{NH}_3]$ diminui significativamente com o aumento de CH_4 .

Desta forma é possível verificar uma relação directa entre a redução das espécies NH_3 e o aumento de hidrocarbonetos com o aumento do conjunto de cianetos.

Flagan *et al.* (1974) estudaram a formação de NO em chamas pobres e assumiram que o N-combustível estaria distribuído em proporções de equilíbrio de forma a reagir com todas as espécies que contenham átomos de azoto (excepto o átomo de azoto e as espécies azotadas oxigenadas, isto é, N, NO, HNO, NO_2 , etc.). Estes investigadores consideraram, então, o seguinte mecanismo:

	Processo
$NH+O \rightleftharpoons N+OH$	R2.45
$NH+H \rightleftharpoons N+H_2$	R2.46
$NH+OH \rightleftharpoons N+H_2O$	R2.16
$NH+O \rightleftharpoons NO+H$	R2.47
$N+O_2 \rightleftharpoons NO+O$	R2.2
$N+OH \rightleftharpoons NO+H$	R2.3

Complementado por algumas reacções que, também, podem afectar a produção de NO, e que são as que produzem N₂, tais como:

$N+NO \rightleftharpoons N_2+O$	R-2.1
$NH+NO \rightleftharpoons N_2O+H$	R2.48
$N+NH \rightleftharpoons N_2+H$	R2.49
$NO+NO \rightleftharpoons N_2O+O$	R2.50
$NH_2+NO \rightleftharpoons N_2+H_2O$	R2.40
$NH+NH \rightleftharpoons N_2H+H$	R2.51
$NH+NO \rightleftharpoons N_2+OH$	R2.39

Foi obtida melhor concordância através da remoção de N e NO do conjunto dos azotos e calculando as suas concentrações através de expressões cinéticas. Embora para condições de combustão com misturas ricas a temperaturas reduzidas artificialmente, ou misturas pobres com concentrações de N-combustível excessivamente grandes, se encontrem discrepâncias entre o modelo e os valores experimentais. Foi, então, concluído que a suposição do equilíbrio parcial sobrestima a produção de NO em chamas muito ricas ou muito pobres (Bowman, 1975), sugerindo que essa suposição não é adequada para estes casos. Flagan *et al.* (1974), também, sugeriram que os valores de NO medidos são uma consequência das condições de super-equilíbrio das concentrações dos radicais de O, OH e H perto da zona de reacção, resultando numa produção acelerada de NO através do aumento da taxa de produção de átomos de N através de R2.45, R2.46 e R2.16.

Enquanto Bowman (1975) mostrou que durante a combustão de misturas pobres de $H_2/O_2/Ar$ com presença de NH_3 , existe um aumento súbito de concentração de radicais que influenciam os valores de NO, Cabrita (1981) determinou que o conjunto de reacções mais importantes na produção de NO a partir de NH_3 é a sequência R2.34 e R2.3. Para levar em conta esta situação, a conjugação da combustão e da conversão do N-combustível foi modelada incorporando os radicais de O, HO e H no conjunto das espécies parcialmente em equilíbrio. Foi, então, considerado que em modelos cinéticos pormenorizados é necessário combinar a conversão de N-combustível, em NO, com o processo de combustão.

Haynes (1977a) verificou que em chamas ricas de etileno-ar e acetileno-ar, independentemente da fonte, apenas o HCN e o NO passam da zona primária de reacção, enquanto que as aminas são formadas, posteriormente, em zona de pós-combustão. Haynes (1977a) concluiu, então, que a sequência global de reacção do azoto ocorre conforme a Figura 2.11. Esta sequência foi posteriormente verificada por outros investigadores (Cabrita, 1981, Miller *et al.*, 1984 e Kolb *et al.*, 1988).

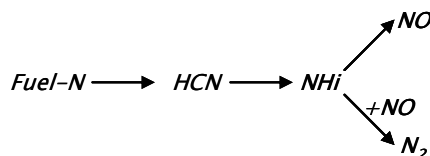


Figura 2.11: Sequência global de reacção do N-combustível (Haynes, 1977a, Cabrita, 1981, Miller *et al.*, 1984 e Kolb *et al.*, 1988)

Fenimore (1976) já tinha mencionado, na globalidade, o esquema definido na Figura 2.11, mas existia desacordo sobre o mecanismo de formação das aminas, provenientes de HCN. De todas as reacções que envolvem NH_i (com i a variar de 0 a 3) que podem conduzir à formação de NO, a que melhor se conhece é R2.3. Foram propostas reacções de NH e NH_2 com átomos de O, mas a baixa [O] torna estas reacções pouco importantes. Considerando R-2.1, R2.39 e R2.40, verifica-se que as interacções entre NO e NH_i são rápidas. Cabrita (1981) menciona que até cerca de 2030 K a destruição de NO é devida a R2.40, enquanto que acima dessa temperatura R2.39 é mais preponderante. Desta forma, havendo a possibilidade de existir mais do que uma espécie NH_i , é importante conhecê-las com algum pormenor. Kaskan & Hughes (1973) perceberam que as seguintes reacções podem ser importantes e que poderiam atingir rapidamente o equilíbrio, nos gases queimados:





Os radicais fenil poderiam ser uma complexidade adicional para este esquema, visto que podem reagir com NO ou com aminas. No entanto, a possibilidade desta ocorrência iria invalidar o mecanismo acima definido, o que levaria à necessidade de alterações, quando em presença de hidrocarbonetos, que permitissem as reacções destes com NO e NH_i.

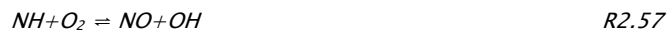
Segundo Mulvihill & Phillips (1974), o N-combustível, na forma de C₂N₂, é convertido em quantidades semelhantes de HCN e de uma mistura de CO e CO₂, durante a passagem através da zona de reacção. Estes investigadores consideraram, então, um mecanismo com as seguintes reacções.



Morley (1976), no seu estudo, concluiu que a quantidade de HCN formado não depende da origem do azoto ser NO, CH₃CN, NH₃ ou piridinas. Este investigador concluiu, também, que o HCN depende, linearmente, da quantidade do N-combustível e que, dentro do erro experimental, todo o N-combustível é convertido em HCN. Verificou-se a diminuição da quantidade de NO convertido a partir de N-combustível em função do aumento de [N], da diminuição da temperatura e do aumento da razão de equivalência. O consumo do HCN está dependente da quantidade de N-combustível adicionado à chama.

Merryman & Levy (1974) estudaram chamas de metano com e sem compostos azotados, e os seus resultados, baseados em perfis pormenorizados de NO e NO₂, indicaram um mecanismo com as seguintes reacções:





Os mesmos investigadores detectaram a presença de NH e de CH, com NO a ser rapidamente consumido na chama visível por radicais HO₂, e NO₂ a formar-se. Também verificaram, que R2.60 não seria responsável por toda a produção de NO, e que outras reacções teriam lugar, como os mecanismos de Zeldovich e Fenimore. Os mesmos investigadores mediram a quantidade de NO₂ consumido em R2.60 e concluíram que a conversão para NO se faz a 100% em chamas ricas. Com chamas pobres, apenas 60% de NO₂ foi convertido para NO.

Tagaki *et al.* (1979) utilizaram uma combustão por estágios para estudarem a formação de óxidos de azoto provenientes do N-combustível. Para além da formação de NO, HCN e NH_i no primeiro estágio, também investigaram os efeitos das condições de operação (razão de equivalência, temperatura, tipos e quantidades de N-combustível) e concluíram que o HCN não se forma em chamas com ausência de hidrocarbonetos. Estes resultados são concordantes com as observações de Fenimore (1971) e Cabrita (1981), no que respeita à formação de NO-imediato.

No segundo estágio, a conversão de HCN em NO foi muito maior que a conversão em NH₃. Em chamas pobres, o principal composto azotado que se forma é o NO, e a sua quantidade tende a aumentar com a adição de N-combustível. No entanto, segundo Cabrita (1981), para misturas ricas, existe aumento de [HCN] e de [NH₃] e diminuição de [NO]. Tagaki *et al.* (1979) mencionam que [NO] se torna independente do conteúdo de N-combustível. De notar que as baixas temperaturas resultam em baixas taxas de conversão de HCN em NO.

Com estes dois estágios de combustão e para a mesma razão de equivalência nominal de 0,8, as emissões de NO foram, significativamente, menores que com o queimador de estágio único. A formação de NO foi minimizada com $\phi = 1,3 \sim 1,4$ para o primeiro estágio, valor, também, encontrado por Martin & Dederick (1976). Acima do valor de ϕ mencionado, o aumento de [NO] foi sugerido como sendo devido à elevada conversão de HCN e NH₃ durante o primeiro estágio.

Em combustão de dois estágios, comparando com a chama de um queimador simples, não foi observada formação de [NO] proporcional à quantidade de N-combustível. Tagaki *et al.* (1979) acreditam que isto se deve ao facto de que, no primeiro estágio, se forma mais HCN e NH₃ quando é adicionado mais N-combustível.

Em chamas com ausência de hidrocarbonetos, a maior parte do NO tem origem no NH₃ adicionado no segundo estágio e é obtido muito menos NO do que em chamas com hidrocarbonetos. Esta é a principal diferença, na formação de NO-combustível, entre chamas com e sem hidrocarbonetos. A adição de ar secundário, bem como o aumento da razão de equivalência ou da temperatura, aumenta a formação de NO.

2.2.8 NO₂

Considerando que o NO tem uma meia-vida de alguns dias na atmosfera, antes da conversão em NO₂, o agente mais nefasto, e no qual se tem acreditado que represente mais de 5% do NO_x emitido (Hayhurst & Vince, 1980), no arrefecimento pós-combustão, a [NO] é muito elevada relativamente a [NO₂] e a [N₂]. No entanto, alguns investigadores (Cernansky & Sawyer, 1974 e Schefer & Sawyer, 1977), através de medições em turbinas a gás, indicam uma produção de NO₂ da ordem dos 80%, bastante superior aos mencionados 5%. Cernansky & Sawyer (1974) propõem um mecanismo de formação/destruição para [NO₂], com base na coexistência temporária de altas concentrações de radicais, altas [O₂] e condições relativamente frias de operação – condições idênticas às das chamas de difusão turbulentas.

Mais recentemente, Sung *et al.* (2001) confirmaram que embora as emissões de NO₂ e N₂O sejam tipicamente baixas quando comparadas com as emissões de NO (excepto em casos de baixas temperaturas e pressões elevadas), existem situações em que as concentrações de NO₂ e N₂O são substanciais, como no caso das turbinas a gás, onde o NO₂ é uma fracção significativa dos NO_x e no caso de fornalhas a gás ou a fuel, onde o N₂O pode ser encontrado em concentrações relativamente elevadas. Coppens *et al.* (2007) também apresentaram um estudo em queimador de bancada, com amostragem realizada por sonda de quartzo, onde o NO₂ produzido é cerca de 0,5% do NO.

Foi por diversas vezes mencionado que o NO formado durante a combustão pode subsequentemente reagir com espécies azotadas intermédias para formar N₂. Adicionalmente, NO pode, também, reagir com várias espécies oxigenadas intermédias para formar NO₂. Para Bowman (1975), algumas considerações sobre o equilíbrio químico indicam que para temperaturas típicas de chama, a razão [NO₂]/[NO] deveria ser insignificamente pequena e que, como tal, diversos modelos cinéticos para a formação de NO sugerem que, na prática, a conversão de NO em NO₂ pode ser negligenciada.

Merryman & Levy (1974) e Allen (1975) estudaram chamas de metano-ar quasi-estequiométricas para obter informação sobre a formação de NO e NO₂. No entanto, o trabalho de Merryman & Levy (1974) revelou quantidades apreciáveis de [NO₂] nos gases de combustão de turbinas e que a razão [NO₂]/[NO] é relativamente elevada próximo da zona de combustão. Estes investigadores encontraram elevadas [NO₂] em zona de pré-combustão e de combustão, em chamas laminares de metano-ar, com ou sem adição de N-combustível.

Os mesmos investigadores, indicaram níveis significativos de NO₂ na zona de chama, ao que se seguiu uma aparente reconversão, de NO₂ em NO. Merryman & Levy (1974) sugeriram que as observações seriam consistentes com o mecanismo de reacção no qual o NO formado, na zona de chama, é rapidamente convertido em NO₂ via R2.58. Esta reacção é rápida à temperatura ambiente, com $k_{R2.58}$ determinado por Simonaitis & Hecklen (1974).

$$k_{R2.58} = 10^{12} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 2.15}$$

Peeters & Mahnen (1973), estudaram as concentrações de radicais em chamas de metano-oxigénio e concluíram que existem níveis significativos de HO₂ na zona de chama. Nestas condições, R2.58 configura-se como percurso possível para a formação de NO₂ em chamas. Baseados na correspondência entre o rápido desaparecimento de NO₂ e o rápido aumento de átomos de oxigénio na chama, Merryman & Levy (1974) mencionaram que a conversão de NO₂ em NO ocorria via R2.60. Esta reacção é rápida a baixas temperaturas e, segundo Slinger *et al.* (1973), $k_{R2.60}$ é válida para temperaturas entre 240 e 1800 K.

$$k_{R2.60} = 5,5 \times 10^{12} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad \text{Eq. 2.16}$$

Considerando os perfis axiais de [NO] e [NO₂] determinados, altamente desequilibrados um em relação ao outro bem a jusante da zona de reacção, é difícil não concluir que o NO₂ é um artefacto da amostragem. De facto, Wendt & Ekman (1975) não conseguiram reproduzir as observações de Merryman & Levy (1974). Também, Fenimore (1975), ao adicionar NO a chamas pobres de pré-mistura de CO e/ou H₂ em ar, encontrou a razão [NO₂]/[NO] muito maior que a razão de equilíbrio na zona de reacção, mas a razão caiu para aproximadamente o nível de equilíbrio nos gases de pós-combustão. De facto, apenas nas chamas mais frias ($T < 1200$ K), houve um congelamento apreciável de NO₂.

Hori (1986), Bromly *et al.* (1992) e Hori *et al.* (1992) apresentaram mecanismos para a conversão de baixas [NO] em NO₂, com o auxílio de hidrocarbonetos. Segundo Nelson & Haynes (1994), é concordância generalizada que essa conversão é o resultado de reacções do tipo R2.61, onde R pode assumir H,

CH₃, C₂H₅, C_nH_{n+1}, e de onde R2.58 é um caso específico. Estes investigadores mencionam que esta classe de reacções é, também, responsável pela conversão de NO em NO₂ na atmosfera, onde a consequente fotólise do NO₂ resulta na produção de ozono e na formação do *smog* mencionados na secção 1.1 (página 1).



Parece razoável para certos investigadores que o esquema de formação de NO₂ implique o NO como precursor, como se pode verificar em Merryman & Levy (1974) com R2.58 e R2.59, Nelson & Haynes (1994) com R2.61 e Hayhurst & Vince (1980) com R2.62.



Para Bowman (1975), outras reacções, como R-2.59 ou R2.63, podem assumir papéis significativos na química do NO-NO₂ em chamas; no entanto, segundo este investigador e Hayhurst & Vince (1980), R2.58 e R2.60 formam o mecanismo base que explica o comportamento de NO e NO₂ observado em combustão.



Bowman (1992) chega mesmo a apontar R2.58 e R2.60 como as principais reacções de formação e destruição de NO₂, respectivamente.

Mais recentemente, alguns investigadores confirmaram que a conversão de NO em NO₂ é devida a quantidades vestigiais de hidrocarbonetos nos gases de pós-combustão (Hori *et al.*, 1992, Hori *et al.*, 1998 e Konnov *et al.*, 2005) e nas sondas de amostragem (Jaasma & Borman, 1980, Hori, 1980 e Konnov *et al.*, 2005).

2.2.9 N₂O

Malte & Pratt (1974) definem óxidos de azoto, NO_x, como a soma de óxido de azoto, NO, e de dióxido de azoto, NO₂. Desta forma, o óxido nitroso, N₂O, não é um óxido de azoto, segundo o conceito acima referido; no entanto, segundo Malte & Pratt (1974), Kilpinen & Hupa (1991) e Bowman (1992), encontra-se presente nos mecanismos de formação e destruição do NO. As maiores fontes de N₂O são naturais e incluem os processos de nitrificação/desnitrificação do solo e da água por acção bacteriológica (Bowman, 1992).

Como já descrito atrás (Figura 2.8, página 36), uma estrutura com hidrocarbonetos mais pesados é destruída por pirólise dando origem a espécies como HCN e NH₃ que, por consequente oxidação, resultam na formação de N₂O e, consequentemente, NO (Bowman, 1992) através das reacções R2.64 e R2.65.

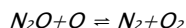
Kilpinen & Hupa (1991) e Kramlich & Linak (1994) propuseram o HCN, como sendo um precursor mais eficiente do N₂O, que o NH₃. Kilpinen & Hupa (1991) estudaram as reacções das espécies azotadas em fase gasosa usando sistemas de modulação através de cinética química e determinaram que o N₂O era produzido maioritariamente a partir do HCN, tendo como intermediário o OCN.

Para Kilpinen & Hupa (1991), o OCN é originado, maioritariamente, através de R2.23 e as aminas não apresentam tendência para formação de N₂O. Estes investigadores calcularam que com o aumento de temperatura dos gases quase não se forma N₂O, visto que a espécie intermédia OCN é rapidamente removida através de radicais, principalmente, através de R2.22 e R2.56.

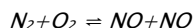
Segundo Bowman (1992), a formação de NO através do mecanismo de N₂O aumenta de forma proporcional com a diminuição da razão de equivalência, com a diminuição da temperatura dos gases ou com o aumento da pressão. O mecanismo de N₂O é mais importante em condições onde a taxa de formação para o NO total é mais baixa.

Bowman (1992) descreve um mecanismo que engloba as reacções R2.48, R-2.50 e R2.64 a R2.68. Segundo este investigador e Miller & Bowman (1989) uma das fontes de formação de NO é através de N₂O que se origina, principalmente, através da reacção de recombinação de três corpos, R2.64, e subsequente reacção de N₂O para formar NO, via R-2.50. Bowman (1992) menciona, ainda, que R2.64, na combustão de gás natural com misturas pobres, vê a sua contribuição sofrer um aumento significativo; no entanto, as principais reacções de formação de N₂O em fase gasosa, em combustão de combustíveis fósseis, são R2.65 e R2.48. Os primeiros passos para a remoção de N₂O são R2.67 e R2.68.





R2.67



R2.68

Malte e Pratt (1974) consideraram um mecanismo de formação de N₂O com quatro das reacções, também, consideradas por Bowman (1992). Neste caso, consideraram a formação de N₂O através de R2.64 e destruição através de R-2.50, R2.66 e R2.67, com produção de NO em R-2.50 e produção de N₂ em R2.66 e R2.67.

Miller & Bowman (1989) consideram, para temperaturas típicas de combustão, que a via dominante de destruição de N₂O é R2.66, e que R-2.48 representa menos de 7% da reacção global de remoção de N₂O.

Tal como Kilpinen & Hupa (1991), Bowman (1992) calculou a meia-vida para o N₂O nos produtos de combustão e que, para temperaturas acima de 1500 K, a duração do N₂O atinge, tipicamente, menos de 10 ms. Este dado sugere que, excepto nos casos de combustão com baixa temperatura, como se pode encontrar no caso dos leitos fluidizados e em certos sistemas de pós-combustão para remoção NO, as emissões de N₂O não deverão ser significativas. Segundo Bowman (1992), esta conclusão está de acordo com a maioria das medições de emissões de N₂O provenientes de equipamentos de combustão.

Mais recentemente, Romero (1998) confirmou que as emissões de N₂O não são significativas e em zonas de baixa temperatura a produção de N₂O pode ser considerada como um passo intermédio, através de R2.64.

2.3 Métodos de diagnóstico

A caracterização de uma chama passa pela monitorização e controlo de uma série de parâmetros. Considerando os perfis de espécies químicas, intermédias e finais, a temperatura e a velocidade do escoamento, em função da distância axial ao queimador, como parâmetros prioritários, torna-se bastante importante encontrar meios de os monitorizar.

Um dos principais problemas é a existência de muitas espécies químicas envolvidas no processo de combustão, mesmo de um hidrocarboneto simples, como o metano. O número dessas espécies não se encontra definido, visto que os mecanismos continuam a evoluir. Existem diversos mecanismos propostos, que se descrevem no Capítulo IV, como por exemplo Smith *et al.* (1999), Konnov (2000) e Hughes *et al.* (2001), provenientes de diferentes grupos de investigação e investigadores. Não é invulgar encontrar mecanismos de combustão com centenas de reacções e com algumas dezenas de espécies químicas, como Miller & Bowman (1989), Baulch *et al.* (1994a) e Glarborg *et al.* (1998), publicados em artigos da especialidade.

É, então, de prever que a medição de todas estas espécies se encontre bastante limitada, apesar dos mais recentes desenvolvimentos tecnológicos, já que algumas das espécies envolvidas se apresentam em quantidades vestigiais e/ou com reduzidos tempos de existência. Assim o controlo analítico de algumas espécies envolvidas, fornece indicações de grande importância, que permitem validar os mecanismos de algumas reacções propostas. Desta forma, torna-se possível validar experimentalmente as alterações propostas aos mecanismos.

Sendo, portanto, indispensável controlar os produtos da combustão, verifica-se, também, de extrema importância controlar algumas espécies intermédias no processo. Neste trabalho, pretende-se controlar espécies como os óxidos de carbono (CO e CO₂) e de azoto (NO e NO₂), o oxigénio (O₂), bem como o cianeto de hidrogénio (HCN) e a amónia (NH₃).

Segundo Eckbreth (1981), Fristrom (1990) e Linnerud *et al.* (1998), os métodos de amostragem têm vindo a ser alterados ao longo do tempo e, de uma forma geral, existem dois grandes tipos de métodos que são utilizados: um utilizando métodos intrusivos e/ou extractivos com sondas físicas, outro, não extractivo, através de sondas ópticas. As sondas físicas perturbam a chama, mas, em compensação, permitem grande flexibilidade em métodos analíticos e são muito menos dispendiosas que os sistemas de laser. No entanto, as sondas ópticas, quando utilizadas de modo adequado, são não-intrusivas, permitindo a detecção específica de espécies químicas. Contudo, segundo Fristrom (1990), deve-se ter em atenção que as reacções induzidas pelos sistemas laser podem influenciar os resultados. Esta situação é controlável mas, segundo Durão *et al.* (1990), a transferência de energia entre estados moleculares pode conduzir à dissociação da molécula, aqui denominada pré-dissociação.

Qualquer um destes métodos utiliza princípios e equipamentos próprios e específicos, o que se traduz em vantagens e desvantagens inerentes à utilização de um ou outro método. A falta de resolução ou a contaminação dos resultados por parte dos materiais utilizados para a monitorização pode afectar de sobremaneira a utilização de métodos intrusivos, da mesma forma que o custo e a limitação da filtragem do espectro vêm condicionar a utilização de métodos ópticos.

Tradicionalmente, as emissões gasosas têm sido medidas através de métodos de química húmida e, mais recentemente, seca, onde o gás é extraído do ponto de medição e acondicionado (limpo, seco, arrefecido, etc) antes de ser analisado por processos descontínuos e contínuos, respectivamente.

Numa amostragem por micro-sonda, os radicais recombinaem-se e o arrefecimento rápido pode ser um problema (Fristrom, 1990). Estes problemas podem ser ultrapassados utilizando a técnica da sonda estabilizadora (Volponi *et*

al., 1986), onde se adiciona uma espécie química que, na presença de certos radicais, reage para produzir compostos mais estáveis e analisáveis. Esta técnica oferece a vantagem adicional do arrefecimento rápido da amostra, visto que as reacções na chama são todas efectuadas através de espécies radicalares.

Segundo Fristrom (1990), os métodos ópticos encontram-se particularmente bem adaptados ao estudo do comportamento de espécies químicas num sistema de combustão. A amostragem directa através de cromatografia gasosa ou espectrometria de massa é, provavelmente, a melhor técnica para misturas como as que ocorrem numa combustão rica em hidrocarbonetos. A amostragem com estabilização permite a detecção, identificação e análise de radicais complexos. Para estudos mais complexos deve-se utilizar a conjugação de várias técnicas. As sondas físicas permitem uma análise completa, enquanto que os métodos ópticos permitem evitar erros provocados pela amostragem ou pela perturbação criada na chama pela intrusão da sonda, bem com detectar espécies intermédias.

Segundo Linnerud *et al.* (1998), foram desenvolvidas técnicas de espectroscopia para medições de gases com reduzidas concentrações no escoamento. A técnica mais tradicional tem sido a de infravermelhos não-dispersivos (NDIR) onde a transmissão tem sido medida em dois comprimentos de onda, um para os comprimentos de onda absorventes e o outro para comprimentos de onda não-absorventes. Segundo estes autores, esta técnica é mais adequada para gases com bandas de absorção alargadas.

2.3.1 Métodos intrusivos

Os métodos intrusivos fazem parte dos métodos mencionados na página anterior e são assim denominados porque a necessidade de análise do escoamento reactivo através de amostragem física, para posterior análise, implica a introdução de um instrumento no seio da chama, perturbando, desta forma, o escoamento.

Este problema de base pode ser ultrapassado, de tal forma que, segundo Fristrom (1990), a maioria dos estudos quantitativos de chamas foram efectuados, até há pouco tempo, com sondas intrusivas. As medições de velocidade e temperatura podem ser efectuadas de forma directa, mas a composição requer amostragem (Fristrom, 1990). A tentativa de sobreposição dos perfis provenientes das diferentes técnicas será, possivelmente, o maior desafio (Fristrom & Westenberg, 1965 e Fristrom, 1995). Este problema agrava-se com a perturbação criada pela utilização das sondas. Uma tentativa de redução deste problema é a utilização de uma única sonda para todas as monitorizações, como, por exemplo, uma micro-sonda de quartzo utilizada como sonda pneumática para a temperatura, como tubo Pitot para a velocidade e como sonda de amostragem para a composição. No entanto, a técnica mais directa para a medição da velocidade é o método por partícula traçadora, para a

temperatura é a utilização de pequenos termopares e para a composição é a amostragem gasosa.

Esta metodologia de monitorização passa por diversas fases. O princípio do método é fazer uma amostragem dos gases de combustão para medição em equipamento adequado, quer por análise em contínuo quer em análise *off-line*. Essa amostragem de gases deverá ser feita através da recolha dos mesmos nas condições em que se pretende fazer a medição.

A amostragem deverá ser efectuada através de uma sonda, com elevada resistência térmica, visto que as temperaturas em chama e, principalmente, na combustão de hidrogénio podem atingir valores superiores a 2300 K. O posicionamento da sonda deverá estar relacionado com o tempo de residência dos gases de combustão, visto que composição dos gases de combustão varia em função do tempo, num processo, sequencial, de formação e destruição de espécies químicas, em função da concentração de reagentes e da temperatura.

Desta forma, a relação entre a distância axial ao queimador e a velocidade dos gases é definida como o tempo de residência em zona de reacção que permite, assim, relacionar a composição dos gases com esse tempo de residência.

Após colocação da sonda na posição adequada, os gases serão arrefecidos, idealmente, por forma a congelar as reacções, permitindo, assim, que se detectem e quantifiquem determinadas espécies intermédias em diferentes tempos de residência na chama.

Uma bomba a trabalhar em depressão aspira parte dos gases através de filtros de limpeza, para análise em equipamentos *on-line*, tal como analisadores de gás, onde será possível medir óxidos de carbono e azoto, bem como oxigénio. Outra parte desses gases será encaminhada para borbulhadores com uma solução aquosa adequada à retenção do cianeto de hidrogénio e da amónia, para posterior tratamento analítico.

Os processos intrusivos, para além de afectarem o objecto de estudo, o escoamento, encontram como limitações o facto de não permitirem mapear velocidades do escoamento na zona de reacção e de poderem adulterar os valores das medições que se pretende realizar. Estes processos podem, no entanto, incluir determinação da temperatura de chama através da utilização de um termopar. A utilização deste método, devido ao investimento necessário em equipamento mais sofisticado, encontra-se mais vulgarizada.

Amostragem

A amostragem pretende recolher uma amostra representativa dos gases de combustão, para determinação da sua composição.

A norma portuguesa NP ISO 10396:1998 (Ed. 1) “Emissões de fontes fixas. Amostragem para a determinação da concentração de gases por métodos automáticos (ISO 10396:1993)”, especifica os procedimentos e equipamentos, que permitem, dentro de certos limites, uma amostragem representativa para a determinação automática da concentração de gases em efluentes gasosos. A sua aplicação está limitada à determinação de oxigénio (O_2), dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de azoto (NO) e dióxido de azoto (NO_2).

Encontram-se disponíveis, também, diversos métodos EPA (*U. S. Environmental Protection Agency*) com vista a amostragem de efluentes gasosos para determinação dos referidos gases. Esta organização apresenta, ainda, dois métodos de ensaio para determinação e análise de amónia (CTM-027) e de cianeto de hidrogénio (CTM-033). Todos os métodos mencionados são adequados para amostragem de emissões provenientes de fontes fixas.

No entanto, devido às dimensões do sistema de combustão utilizado neste estudo, não se pode aplicar de forma directa e linear os métodos e normas aplicáveis às fontes fixas, bem como o próprio trem de amostragem. Neste trabalho pretende-se recolher amostras directamente em chama, por forma a monitorizar espécies como o HCN e o NH_3 , em diversas cotas da chama, e utilizar estas espécies como controlo dos mecanismos de formação e destruição de óxidos de azoto. Desta forma foi necessário proceder à adaptação do trem para recolha em chama.

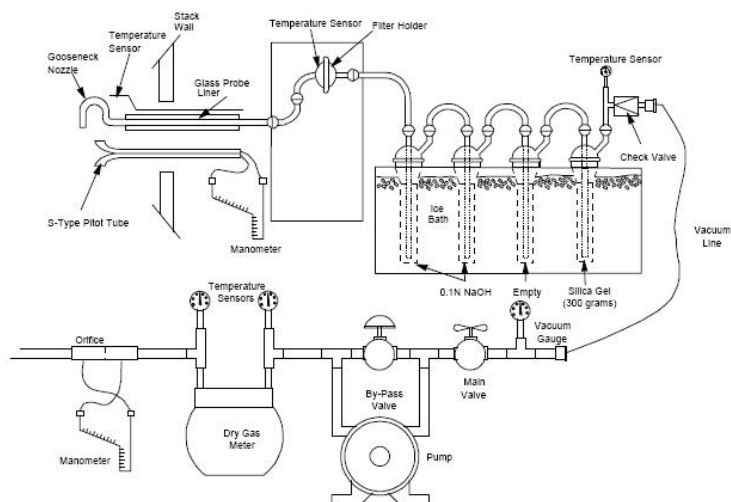


Figura 2.12: Trem de amostragem, configuração com NaOH, para captura de HCN (CTM-033).

Na Figura 2.12 (página anterior) pode-se observar o esquema do trem de amostragem utilizado pela EPA na página 29 do seu método CTM-033.

Um dos equipamentos mais utilizados para a amostragem de espécies químicas em chamas é a sonda de quartzo. Apesar da utilização deste tipo de sonda se encontrar generalizada, é possível que as medições efectuadas apresentem alguns problemas.

Allen (1975) utilizou uma sonda de quartzo para proceder à amostragem de gases de combustão de uma chama com pré-mistura de metano-ar e atribuiu o NO_2 encontrado a reacções que ocorreram nos gases de combustão a quando do rápido arrefecimento na sonda, nomeadamente através de R2.58 e R2.62. Este e outros investigadores (Cernansky & Sawyer, 1974) assumiram que estas reacções ocorrem, principalmente, nas paredes da sonda. Isto veio a ser confirmado por Johnson *et al.* (1978) que, tal como Cernansky & Sawyer (1974) e Allen (1975), consideraram a possibilidade do NO_2 se formar na amostragem.

Johnson *et al.* (1978) utilizaram um queimador de Méker com chamas de pré-mistura, compostas por metano, hidrogénio, oxigénio e azoto. Estes investigadores consideraram a possibilidade do NO_2 medido se formar em zona de pós-combustão, mais propriamente, no contacto dos gases com as paredes frias da sonda e, para esclarecer o mecanismo, compararam os resultados obtidos através de amostragem por sonda com resultados provenientes de uma técnica de ressonância por laser.

Cernansky & Sawyer (1974) e Johnson *et al.* (1978) consideraram que quando uma chama de pré-mistura de hidrogénio ou metano é amostrada por uma sonda de sucção (quartzo), a proporção de NO_x encontrada na amostra sob a forma de NO_2 é, altamente, dependente do procedimento de amostragem. Quanto mais rapidamente se arrefecer a amostra, maior será o teor de NO_2 . Da mesma forma, uma maior proporção de NO_2 na amostragem é favorecida por condições oxidantes e elevadas concentrações de radicais. A quantidade de NO_2 , também, depende da composição da chama. Estes investigadores, após efectuarem cálculos, através de um modelo cinético das reacções que possivelmente ocorrem na sonda durante o arrefecimento, verificaram que a razão $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ no gás frio amostrado é independente da razão $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ inicial, existente na zona de pós-combustão. Na prática, a quantidade de NO_2 que acaba por ser analisada inclui a oxidação do NO em NO_2 que ocorre na passagem da amostra pela sonda, causada por radicais provenientes da chama. Os valores finais não reflectem, nem de forma aproximada, os valores provenientes da chama. De notar que estes resultados foram confirmados por medições *in situ*, efectuadas por fluorescência laser, que revelaram que a razão $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ na chama é muito menor que os valores indicados pela sonda de quartzo.

Apesar da existência de alguns problemas com a amostragem, muitos investigadores têm continuado a utilizar sondas de quartzo. Entre outros, Schmidt & Bowman (2001) estudaram o efeito da pressão até 50 bar na reacção de de-NO_x térmico, El-Bakali *et al.* (2004) obtiveram novos resultados experimentais para a oxidação estequiométrica de chamas de gás natural sintetizado a baixa pressão, Han *et al.* (2003) validaram experimentalmente o estudo numérico sobre a utilização de mecanismos de combustão reduzidos, Mathis & Ellzey (2003) estudaram a estabilização de uma chama metano-ar, nomeadamente a gama de funcionamento e de emissões em queimador poroso, Smucker & Ellzey (2004) fizeram o estudo experimental e numérico de um queimador poroso de duas secções, Lee *et al.* (2004) estudaram, numérica e experimentalmente, as características de emissão de NO_x em chamas de metano-ar em co-corrente, apenas para citar alguns casos mais notáveis.

Os gases de combustão, recolhidos na sonda, encontram-se húmidos e a temperaturas elevadas. Antes de poder conduzir os gases aos analisadores, é importante que estes se encontrem bem secos e que sofram uma redução de temperatura.

Não existem normas ou regulamentação nacional ou europeia para a retenção, em solução aquosa, de certas espécies existentes nos gases de combustão, aplicando-se, sistematicamente, os métodos EPA. Embora estes métodos não se encontrem promulgados, e sejam reconhecidos como métodos condicionais, são os únicos que mencionam a retenção quer de amónia quer de cianeto de hidrogénio.

A EPA apresenta o método CTM-027 como procedimento para recolha e análise de amónia em fontes fixas. Este método especifica a utilização de uma sonda para a recolha da amostra, borbulhadores para retenção da espécie química, bomba de vácuo para sucção dos gases e contador de gases secos.

A sonda, em quartzo ou vidro borosilicatado, é revestida por uma bainha de aço inoxidável e dos quatro borbulhadores, dois são do tipo Greenburg-Smith (G-S) e dois com as pontas planas. Estes borbulhadores são ligados em série e imersos em banho de gelo. O primeiro e o segundo borbulhadores G-S devem conter 100 mL de H₂SO₄ 0,1N, cada. O terceiro borbulhador poderá estar vazio ou conter a mesma solução que os outros dois (dependendo da necessidade de evitar passagem devido à elevada concentração de amónia ou de requisitos com caudal elevado) e o quarto borbulhador deve ter 200 a 300 g de sílica gel, para a secagem dos gases.

O método CTM-033 é idêntico ao método CTM-027, mas com finalidade diversa. Este método destina-se à recolha e análise de cianeto de hidrogénio. No entanto, quase toda a descrição do método e, principalmente, o trem de

amostragem são idênticos, encontrando como alterações alguns pormenores nos borbulhadores e na solução para retenção do HCN, que é substituída por NaOH 0,1N.

Neste caso, embora os dois primeiros borbulhadores sejam idênticos aos do método CTM-027, os outros dois deverão ser, também, do tipo Greenburg-Smith, mas de design modificado, através da substituição da ponta standard por uma ponta com diâmetro de 1,3 cm e até 1,3 cm do fundo do cilindro exterior.

Os métodos e procedimentos aqui apresentados, para as análises de amónia e de cianetos, são amplamente conhecidos, têm estatuto de norma e podem ser encontrados em Eaton *et al.* (2005).

Análise de amónia

A determinação de amónia numa amostra, pode ser efectuada por diferentes metodologias analíticas, das quais se destaca a volumetria, a espectrofotometria de absorção molecular e a potenciometria de eléctrodo específico.

Quadro 2.1: Métodos e gamas de detecção para análise de amónia.

Método	Gama de detecção
Volumetria	> 5 mg/L.
Espectrofotometria	10 µg/L a 500 mg/L.
Potenciometria com eléctrodo específico	0,03 a 1400 mg/L.

Quadro 2.2: Soluções a utilizar, para retenção da amostra, em função do método de análise de amónia.

Método	Solução
Titulação	50 mL de H ₃ BO ₃ (ácido bórico).
Espectrofotometria	50 mL de H ₂ SO ₄ 0,04N (ácido sulfúrico).
Potenciometria de eléctrodo específico	50 mL de H ₂ SO ₄ 0,04N (ácido sulfúrico).

A escolha e utilização dos diferentes métodos poderá estar dependente dos meios disponíveis e das gamas de medida. Apresentam-se no Quadro 2.1 (página ao lado) os métodos e gamas de trabalho para análise de amónia.

A solução ácida para recolha da amónia da amostra, para posterior análise, depende do método que se pretende utilizar. Apresentam-se no Quadro 2.2 (página ao lado) as soluções a utilizar em função do método de análise.

Nos diversos métodos para análise de amónia, deve-se utilizar água destilada ou água ultra pura isenta de amónia.

Método volumétrico

Para a execução deste método é necessária uma microbureta de Koch.

Como reagentes preparam-se uma solução mista de indicadores, uma solução de ácido bórico e uma solução padrão de ácido sulfúrico. A preparação destas soluções descreve-se no Quadro 2.3.

Quadro 2.3: Procedimentos para preparação dos reagentes a utilizar na titulação para análise de amónia.

Reagente	Procedimento
Solução mista de indicadores	Dissolver 200 mg de vermelho de metil em 100 mL álcool etílico ou isopropílico 95%. Dissolver 100 mg de azul de metileno em 50 mL de álcool etílico ou isopropílico 95%. Combinar as soluções.
Solução de ácido bórico	Dissolver 20 g de H_3BO_3 em água destilada isenta de amónia. Adicionar 10 mL de solução mista de indicadores. Diluir a 1 L.
Solução padrão de ácido sulfúrico 0,02N	Diluir 200 mL de ácido sulfúrico padrão 0,10N a 1000 mL com água destilada ou desionizada. 1 mL = 280 µg N.

O procedimento para este método requer como absorvente uma solução de ácido bórico. A amónia deverá ser titulada com solução padrão de H_2SO_4 0,02N até viragem do indicador a lilás pálido.

Os cálculos são efectuados através da Eq. 2.17,

$$mg \text{ NH}_3 - N / L = \frac{(A - B) \times 280}{mL \text{ amostra}} \quad \text{Eq. 2.17}$$

onde,

A , representa o volume de H_2SO_4 gasto na titulação da amostra, expresso em mL;

B , representa o volume de H_2SO_4 gasto na titulação do branco, expresso em mL; e

$\text{NH}_3\text{-N}$, representa o teor de azoto amoniacal, expresso em N.

Método espectrofotométrico

O princípio deste método, também denominado Método dos Fenatos, baseia-se na formação de um composto azul intenso, indofenol, formado a partir da reacção de amónia, hipoclorito e fenol catalisado por sal de manganês.

Quadro 2.4: Procedimentos para preparação dos reagentes a utilizar no método de fenatos para análise de amónia.

Reagente	Procedimento
Solução de fenóis ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)	Misturar 11,1 mL de fenol líquido ($\geq 89\%$) com álcool etílico 95% v/v a 100 mL.
Solução de nitroprussiato de sódio, 0,5 m/v	Dissolver 0,5 g de nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$) em 100 mL de água.
Solução de citrato alcalino	Dissolver 200 g de citrato de sódio ($\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2$) e 10 g de hidróxido de sódio (NaOH) em água. Diluir a 1000 mL.
Solução de hipoclorito de sódio	Solução comercial a, cerca de, 5%.
Solução oxidante	Misturar 100 mL de citrato alcalino com 25 mL de hipoclorito de sódio.
Solução mãe de amoníaco	Idêntica à solução mãe utilizada no método potenciométrico.
Solução padrão de amoníaco	<i>idem</i>

O equipamento necessário para este método inclui um espectrofotómetro no comprimento de onda de 630 nm, com percurso óptico de 1 cm.

Os reagentes, para este método, incluem solução de fenóis, solução de nitroprussiato de sódio 0,5 m/v, solução de citrato alcalino, solução de hipoclorito de sódio, solução oxidante, solução mãe de amoníaco e soluções padrão de amoníaco. A preparação destes reagentes encontra-se descrita no Quadro 2.4 (página ao lado).

O procedimento deste método consiste no tratamento de 25 mL de amostra, contida num balão ou Erlenmeyer de 50 mL, com 1 mL de solução de fenóis, 1 mL de solução de nitroprussiato de sódio e 2,5 mL de solução oxidante. Agita-se vigorosamente, após cada adição. Deixa-se a coloração desenvolver à temperatura ambiente com fraca iluminação durante 1 hora. A coloração é estável durante 24 horas. Mede-se a absorvência no comprimento de onda de 640 nm. Paralelamente, prepara-se um branco e, pelo menos, dois padrões de controlo, tratados como as amostras, que se aceitam conforme critérios estabelecidos.

Prepara-se uma curva de calibração, com um mínimo de 3 pontos experimentais e 1 branco, com a concentração de amónia em mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$ vs. as leituras de absorvência. A concentração de amónia, na amostra, determina-se relativamente à curva de calibração, que é validada em cada série de ensaios.

Método potenciométrico

O eléctrodo selectivo de amónia utiliza uma membrana hidrofóbica permeável a gás para separar a solução da amostra de uma solução interna de cloreto de amónio, NH_4Cl . A amónia dissolvida, sob a forma de $\text{NH}_3(\text{aq})$ e NH_4^+ , é convertida em $\text{NH}_3(\text{aq})$ pela subida do pH para valores superiores a 11 através de uma base forte. $\text{NH}_3(\text{aq})$ difunde-se pela membrana e altera o pH da solução interna que é medido por um eléctrodo de pH. O nível constante de cloro na solução interna é detectado por um eléctrodo selectivo de iões de cloro que serve como eléctrodo de referência.

Este método é aplicável a medições entre 0,03 e 1400 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$. Elevadas concentrações de iões dissolvidos podem afectar a medição, ao contrário da cor e da turvação. Utilizam-se padrões e amostras à mesma temperatura e que contenham as mesmas espécies dissolvidas. O eléctrodo selectivo de amónia responde de forma lenta abaixo de 1 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$. Nesse caso, deve-se utilizar períodos maiores de imersão do eléctrodo (2 a 3 minutos) para obter leituras mais estáveis.

Amostras arrefecidas a 4 °C podem ser analisadas nas 24 horas posteriores à recolha. Para preservar amostras por um período mais prolongado, deve-se baixar o pH para 2, ou inferior, através da adição de ácido sulfúrico concentrado.

Como reagentes, para este método, preparam-se uma solução de hidróxido de sódio 10N, uma solução de NaOH/EDTA 10N, uma solução mãe de cloreto de amónio e soluções padrão de cloreto de amónio. A forma de preparação destes reagentes encontra-se descrita no Quadro 2.5.

Quadro 2.5: Procedimentos para produção dos reagentes a utilizar no método potenciométrico para análise de amónia.

Reagente	Procedimento
Solução de hidróxido de sódio 10N	Dissolver 400 g de NaOH em 800 mL de água. Arrefecer e diluir a 1 L com água.
Solução de NaOH/EDTA 10N	Dissolver 400 g de NaOH em 800 mL de água. Adicionar 45,2 g de sal tetrassódico do ácido etileno diaminotetracético tetrahidratado ($\text{Na}_4\text{EDTA} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e agitar para dissolver. Arrefecer e diluir a 1000 mL.
Solução mãe de cloreto de amónio (1000 ppm)	Dissolver, em água, 3,819 g de NH_4Cl seco a 100 °C e diluir a 1000 mL ³ .
Soluções padrão de cloreto de amónio	Diluição da solução mãe de padrão em água (1 mL = 1 ppm). Ver adiante a descrição dos vários padrões de trabalho.

O procedimento passa por diversas fases: preparação de padrões, calibração do medidor de pH, preparação da curva de calibração e medição das amostras.

A preparação de padrões de trabalho deverá incluir soluções com concentrações de 100, 10 e 1 mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$, que se obtêm através das respectivas diluições da solução mãe de padrão de NH_4Cl , com água.

A calibração analítica efectua-se colocando 100 mL de cada solução padrão num copo de 150 mL. Imerge-se o eléctrodo no padrão de menor concentração e agita-se com um agitador electromagnético. A agitação deve ser suave, para

³ Este procedimento propõe uma solução de 1000 ppm de N em NH_3 (53,491 g de NH_4Cl / 14,007 g de N). Para se obter uma solução de 1000 ppm de NH_3 , a quantidade de cloreto de amónio a adicionar deverá ser 3,141 g (53,491 g de NH_4Cl / 17,031 g de NH_3). A utilização desta quantidade de cloreto de amónio implica a alteração das unidades medidas que, assim, passam de mg $\text{NH}_3\text{/L}$ para mg $\text{NH}_3\text{-N/L}$.

minimizar as perdas de amónia e de forma a que as bolhas de ar produzidas não fiquem presas na membrana do eléctrodo. As soluções de calibração devem ser mantidas à temperatura ambiente (cerca de 20 °C). Adiciona-se uma quantidade suficiente de NaOH 10N, geralmente 1 mL, para elevar o pH acima de 11. Se existirem complexantes na amostra, substituir a solução de NaOH 10N pela mesma quantidade de solução de NaOH/ETDA 10N. Mantém-se o eléctrodo na solução, até se obter uma leitura estável de potencial. Não adicionar a solução estabilizadora (NaOH ou NaOH/ETDA) antes de imergir o eléctrodo. Repetir o procedimento com as restantes soluções padrão, da concentração mais baixa para a mais alta. Para amostras com 1 mg NH₃-N/L ou menos, aguardar pelo menos, 2 a 3 minutos antes de registar a leitura de potencial.

A curva de calibração relativa à concentração de amónia em mg NH₃-N/L vs. o potencial eléctrico em mV, representa uma função, em que o eixo da variável independente (concentração de amónia) tem escala logarítmica. Se o eléctrodo estiver a funcionar convenientemente, a cada ordem de grandeza, no eixo de concentração da amónia, corresponde uma diferença de potencial teórica de cerca de 59 mV, como se pode verificar pela utilização das Eq. 3.5 e 3.6.

Para a medição das amostras utilizam-se 100 mL de amostra num copo de 150 mL e segue-se o procedimento utilizado na calibração analítica. Se necessário, diluir as amostras para a concentração se encontrar dentro da gama da curva de calibração. Registar o volume de solução estabilizadora adicionada acima de 1 mL. Determinar a concentração em mg NH₃-N/L relativamente à curva de calibração.

Para proceder aos cálculos, aplica-se a Eq. 2.18,

$$mg\ NH_3 - N / L = A \times B \times \left[\frac{100 + D}{100 + C} \right] \quad \text{Eq. 2.18}$$

Onde,

A, representa o factor de diluição;

B, representa a concentração de NH₃-N, em mg/L, obtida da curva de calibração;

C, representa a quantidade de solução estabilizadora adicionada às soluções padrão, em mL; e

D, representa a quantidade de solução estabilizadora adicionada às amostras, em mL.

Alternativamente, a quantificação da concentração em $\text{mg NH}_3\text{-N/L}$, da amostra, pode ser efectuada pelo método de adição de padrão, que se pode utilizar, sempre que exista uma relação linear entre a concentração e a resposta. Esta variante tem a vantagem de não necessitar de uma curva de calibração.

O princípio do método é o mesmo, mas após leitura da amostra, efectua-se a adição de uma quantidade conhecida de padrão e efectua-se uma nova medida. A diferença entre a medida original e a nova medida deverá representar a quantidade adicionada, depois de calculada a diluição. A concentração a adicionar deverá ter uma relação com a concentração original com um factor de três.

Análise de cianetos

O termo “cianetos” refere-se a todos os grupos CN em compostos ciânicos que possam ser determinados pelo ião cianeto (CN^-). Quando em solução aquosa o conjunto dos cianetos apresenta-se na forma do ião CN^- ou da molécula HCN, que é um ácido bastante fraco, designados por cianetos livres e a razão entre eles depende do pH da solução e da constante de dissociação molecular do HCN ($\text{pK}_a \sim 9,2$). Desta forma, em soluções aquosas de pH neutro, a forma HCN é predominante em relação à forma livre (CN^-). No entanto, é de referir que a toxicidade de CN^- é menor que a do HCN.

Como já mencionado, a absorção do HCN é efectuada através de uma solução de hidróxido de sódio ($\text{NaOH } 0,1\text{N}$) que pode ser analisada, por três métodos diferentes: volumetria, espectrofotometria no visível ou potenciometria através de eléctrodo específico.

A escolha do método a utilizar poderá estar dependente da gama de medida e dos meios disponíveis. No Quadro 2.6 apresentam-se os métodos e, respectivas, gamas de aplicação para análise de cianetos.

Quadro 2.6: Métodos e gamas de detecção para análise de cianetos.

Método	Gama de aplicação
Volumetria	> 1 mg/L.
Espectrofotometria	5 a 20 $\mu\text{g/L}$ (Valores superiores são possíveis através de diluição).
Potenciometria de eléctrodo específico	0,05 a 10 mg/L.

A utilização de qualquer um destes métodos prevê a realização de uma destilação prévia, que não se verifica necessária no presente caso. No entanto, todos os

cálculos apresentados consideram que a amostra se encontra diluída numa solução absorvente num volume de 250 mL.

Método volumétrico

O ião cianeto retido na solução de NaOH é titulado com solução padrão de nitrato de prata, AgNO_3 , para formar o complexo $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Quando a totalidade de ião CN^- tiver sido complexado e um pequeno excesso de Ag^+ tenha sido adicionado, o excesso de Ag^+ reage com a *p*-dimetilaminobenzalrodamina, indicador sensível à prata, produzindo uma alteração na sua coloração de amarelo para salmão.

Este método necessita, apenas, de uma microbureta de Koch com capacidade de 10 mL.

Os reagentes a utilizar para esta titulação são uma solução indicadora, uma solução padrão de nitrato de prata e uma solução diluída de NaOH. No Quadro 2.7 apresentam-se os procedimentos para preparação dos reagentes mencionados.

Quadro 2.7: Procedimentos para preparação das soluções a utilizar na titulação para análise de cianetos.

Reagente	Procedimento
Solução indicadora	Dissolver 20 mg de <i>p</i> -dimetilaminobenzalrodamina em 100 mL de acetona.
Solução padrão de nitrato de prata	Dissolver 3,27 g de AgNO_3 em 1 L de água destilada. Determinar o seu título rigoroso, com solução padrão de NaCl, através do método volumétrico com indicador de cromato de potássio (K_2CrO_4). Diluir 500 mL de solução de AgNO_3 , conforme o título encontrado, por forma a que 1,00 mL seja equivalente a 1,00 mg de CN^- .
Solução diluída de hidróxido de sódio	Dissolver 1,6 g de NaOH em 1000 mL de água destilada.

O procedimento passa pela utilização de um volume de amostra, para que a titulação gaste de 1 a 10 mL de AgNO_3 . Amostras com concentração de cianetos superior a 5 mg/L, são diluídas a 100 mL com solução de NaOH, (é possível utilizar outro volume, desde que idêntico em todas as titulações). Adicionam-se 0,5 mL de solução indicadora e titulam-se com solução padrão de AgNO_3 até a cor da solução mudar de amarelo vivo para uma coloração salmão.

Paralelamente, titula-se um branco com idêntica quantidade de NaOH em solução.

A concentração de CN^- calcula-se através da Eq. 2.19,

$$\text{mg CN}^- / \text{L} = \frac{(A - B) \times 1000}{\text{mL amostra original}} \times \frac{250}{\text{mL alíquota usada}} \quad \text{Eq. 2.19}$$

Onde,

A , representa o volume de solução padrão de AgNO_3 gasto na titulação da amostra, expresso em mL; e

B , representa o volume de solução padrão de AgNO_3 gasto na titulação do branco, expresso em mL.

Método espectrofotométrico

O CN^- na amostra é convertido em CNCl por reacção com cloramina-T a pH inferior a 8, sem hidrolizar para CNO^- . Após a reacção completa, ao adicionar ácido piridino-barbitúrico, o CNCl toma uma coloração vermelho-azulado. A absorvência máxima de cor, em solução aquosa, encontra-se entre os 575 e os 582 nm. Para obter colorações de intensidade comparável é necessário assegurar o mesmo conteúdo de tampão quer nas amostras quer nos padrões.

O equipamento necessário para a utilização deste método inclui um espectrofotómetro que permita leitura de absorvência a 578 nm e célula de medida com 1 cm de percurso óptico, ou superior.

Como reagentes, para este método, encontram-se a solução de cloramina-T, uma solução mãe de cianetos, diferentes soluções padrão de cianetos, ácido piridino-barbitúrico, tampão de acetato e uma solução diluída de hidróxido de sódio. A preparação destes reagentes encontra-se descrita no Quadro 2.8 (página seguinte).

O procedimento inclui a preparação de uma curva de calibração. Para preparar a curva de calibração, pipetar uma série de padrões com 1 a 10 $\mu\text{g CN}^-$ em balões volumétricos de 50 mL (0,02 a 0,2 $\mu\text{g CN}^-/\text{mL}$). Diluir a 40 mL com solução diluída de NaOH. Utilizar 40 mL de solução diluída de NaOH como branco.

Para desenvolvimento da coloração, adicionar 1 mL de tampão de acetato e 2 mL de cloramina-T, rolar e misturar, por inversão, duas vezes. Deixar repousar exactamente por dois minutos. Adicionar 5 mL de ácido piridino-barbitúrico, diluir a volume com água destilada, homogeneizar e deixar

repousar exactamente oito minutos. Tratar as amostras da mesma forma, partindo de uma alíquota conveniente da solução de absorção. Medir a absorvência dos padrões, das amostras e do branco, contra água destilada, a 578 nm, usando células de 1 cm de percurso óptico. Para concentrações inferiores a 0,02 µg CN⁻/mL, utilizar células de 10 cm.

Quadro 2.8: Procedimentos para preparação dos reagentes a utilizar em espectrofotometria para análise de cianetos.

Reagente	Procedimento
Solução de cloramina-T	Dissolver 1 g de cloramina-T em 100 mL de água.
Solução mãe de cianeto de potássio (1000 ppm)	Dissolver aproximadamente 2,51 g de KCN em 1000 mL de solução de hidróxido de sódio. Determinar o título rigoroso, com padrão de nitrato de prata (AgNO ₃), de forma semelhante à utilizada no método de volumetria, utilizando 25 mL de solução de KCN. 1 mL = 1 mg CN ⁻ .
Solução padrão de cianeto de potássio	Baseado na determinação da concentração da solução mãe de KCN, calcular o volume necessário (aproximadamente 10 mL) para preparar 1000 mL de solução de CN ⁻ com 10 µg/mL. Diluir com solução diluída de NaOH. Diluir 10 mL da solução de CN ⁻ com 10 µg/mL a 100 mL com a solução diluída de NaOH. 1,0 mL = 1,0 mg CN ⁻ .
Ácido piridino-barbitúrico	Colocar 15 g de ácido barbitúrico num balão volumétrico de 250 mL e adicionar água suficiente para lavar as paredes do balão e molhar o ácido. Adicionar 75 mL de piridina e misturar. Adicionar 15 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado, misturar e deixar arrefecer à temperatura ambiente. Diluir a volume e misturar até o ácido barbitúrico estar dissolvido. Não utilizar se desenvolver precipitado.
Tampão de acetato	Dissolver 410 g de acetato de sódio trihidratado (NaC ₂ H ₃ O ₂ •3H ₂ O), em 500 mL de água. Para ajustar o pH a 4,5, adicionar, aproximadamente, 500 mL de ácido acético glacial.
Solução diluída de hidróxido de sódio	Dissolver 1,6 g de NaOH em 1000 mL de água destilada.

A concentração de CN^- na amostra determina-se relativamente à curva de calibração e conforme a Eq. 2.20,

$$\text{mg } \text{CN}^- / \text{L} = (M \cdot A + B) \cdot \frac{50}{X} \cdot \frac{250}{Y} \quad \text{Eq. 2.20}$$

Onde,

A , representa a concentração de CN^- , expressa em mg/L;

B , representa a intersecção na origem do eixo AA;

M , representa o declive da curva de padrões;

X , representa o volume da solução de absorção, expresso em mL; e

Y , representa o volume da amostra, expresso em mL.

Método potenciométrico

O CN^- existente numa amostra pode ser determinado por potenciometria através da utilização de uma célula electroquímica, formada por um eléctrodo selectivo de CN^- e um eléctrodo de referência de junção dupla. As medidas de potencial podem ser realizadas com um medidor de pH que tenha uma escala em milivolts com precisão às décimas ou um medidor de iões específico. Este método permite determinar a concentração de CN^- , em alternativa aos métodos volumétricos e espectrofotométricos, na gama de concentração de cianetos de 0,05 e 10 mg/mL.

O material a utilizar neste método inclui uma microbureta de Koch com 10 mL de capacidade, um potenciómetro, um eléctrodo selectivo a ião cianeto, um eléctrodo de referência de junção dupla e um agitador electromagnético.

Este método utiliza como reagentes uma solução mãe de padrão de cianetos, uma solução de hidróxido de sódio diluída, algumas soluções padrão de trabalho de cianetos e uma solução de nitrato de potássio. A forma de preparar as soluções encontra-se descrita no Quadro 2.9 (página seguinte).

O procedimento passa por duas fases distintas: a calibração analítica e a medição das amostras. Para a calibração analítica, preparar quatro (ou mais) soluções com 2,5, 0,25, 0,125 e 0,025 $\mu\text{g } \text{CN}^-/\text{mL}$ em solução de NaOH diluída. Transferir, aproximadamente, 100 mL de cada uma destes padrões para um copo de vidro de 250 mL, mergulhar a célula electroquímica formada pelo eléctrodo sensível a cianetos e pelo eléctrodo de referência. Agitar bem, usando um agitador electromagnético, mantendo a velocidade de agitação suave e idêntica para todas

as soluções. Efectuar as medidas de potencial, sempre, da menor para a maior concentração do padrão. Não utilizar o eléctrodo se a concentração da solução for superior a $25 \mu\text{g CN}^-/\text{mL}$, visto que a membrana do eléctrodo se pode dissolver.

Quadro 2.9: Procedimentos para preparação dos reagentes a utilizar em potenciometria para análise de cianetos.

Reagente	Procedimento
Solução mãe de padrão de cianetos (1000 ppm)	Dissolver aproximadamente 2,51 g de KCN em 1000 mL de solução de hidróxido de sódio. Determinar o título rigoroso, com padrão de nitrato de prata (AgNO_3), de forma semelhante à utilizada no método de volumetria, utilizando 25 mL de solução de KCN. $1 \text{ mL} = 1 \text{ mg CN}^-$.
Solução de hidróxido de sódio (0,04 M)	Dissolver 1,6 g de NaOH em água e diluir a 1000 mL.
Solução padrão de cianetos (25 ppm)	Diluir um volume de, aproximadamente, 25 mL de solução mãe de padrão de cianetos, com KCN, baseado na concentração determinada, a 1000 mL com solução de hidróxido de sódio diluída. Misturar completamente. $1 \text{ mL} = 25 \mu\text{g CN}^-$.
Solução padrão de cianetos (2,5 ppm)	Diluir 100,0 mL de solução padrão de cianetos com 25 ppm a 1000 mL com solução de hidróxido de sódio diluída. $1,00 \text{ mL} = 2,5 \mu\text{g CN}^-$.
Solução de nitrato de potássio	Dissolver 100 g de KNO_3 em água e diluir a 1000 mL. Ajustar o pH a 12 com hidróxido de potássio (KOH). Esta solução é utilizada como solução de enchimento do eléctrodo de referência de junção dupla.

Depois de se ter alcançado o equilíbrio (entre cinco a dez minutos), registar a leitura de potencial em milivolts. Usando o método dos mínimos quadrados, traçar a curva de calibração, com o logaritmo da concentração de CN^- , em função do potencial medido e determinar a equação da recta mais provável. Uma recta com um declive de, aproximadamente, 59 mV indica que os instrumentos e os eléctrodos estão a funcionar adequadamente. Anote o declive da recta obtido (em mV/ordem de grandeza da concentração). O declive pode variar

ligeiramente em relação ao valor teórico devido quer a variações no fabrico, quer a variações no potencial do eléctrodo de referência (líquido-junção).

Para a medição da amostra, colocar, precisamente, 100 mL de solução de NaOH diluída num copo de vidro de 250 mL. Quando se proceder à medição de pequenas concentrações de CN^- , o copo de vidro e os eléctrodos deverão ser lavados com uma pequena quantidade de amostra. Mergulhar o eléctrodo de CN^- e o eléctrodo de referência de junção dupla e misturar com um agitador magnético, com a mesma velocidade utilizada para a calibração. Após atingir o equilíbrio (entre cinco a dez minutos), registar os valores indicados no potenciómetro e determinar a quantidade de cianetos a partir da equação da recta de calibração.

O processo de cálculo utiliza a Eq. 2.21,

$$mg \text{ CN}^- / L = \mu g \text{ CN}^- / mL_{\text{gráfico}} \times \frac{100}{x} \times \frac{250}{y} \quad \text{Eq. 2.21}$$

onde,

x , representa o volume da solução de absorção; e

y , representa o volume da amostra original, ambos em mL.

Temperatura

A medida da temperatura na chama pode ser efectuada por diversos processos. Os processos ópticos são não intrusivos, mas apresentam o inconveniente de possuírem baixa resolução espacial, uma vez que se obtém, em geral, uma temperatura média relativamente ao percurso óptico do feixe. Por outro lado, o método dos termopares é um dos métodos intrusivos que pode ser utilizado para esta gama de temperaturas, apresentando, contudo, algumas desvantagens, como por exemplo: alteração do escoamento da chama, fenómenos catalíticos à superfície dos termopares, perdas de calor por radiação e condução como função da geometria do termopar e do seu revestimento, bem como limitações na gama de temperaturas a utilizar que dependem do ponto de fusão dos fios e respectivos revestimentos.

Técnica do termopar

Esta técnica faz uso das propriedades termoeléctricas dos metais. Se diferentes condutores forem ligados através de duas junções, mantidas a temperaturas diferentes, é desenvolvido um potencial que é proporcional à diferença de temperatura. Esta força electromotriz dependente da temperatura é reprodutível e é função dos materiais utilizados. A diferença de potencial é independente do

método utilizado para produzir a junção, desde que seja mantido um bom contacto eléctrico (Fristrom, 1995) e que não exista um gradiente de temperatura apreciável ao longo da junção.

Segundo Fristrom (1995), existem diversos termopares para trabalhar a alta temperatura, como se pode observar pelo Quadro 2.10, mas os mais utilizados em trabalhos de chama são o Pt/Pt-Rh(10%) e o Pt/Pt-Rh(13%).

Quadro 2.10: Alguns termopares, disponíveis comercialmente, utilizados para medição de temperatura em chamas.

Termopar	Tipo	F.E.M. [V/K] * 10 ⁶	Limite [°C]	Comentários
Cr-Alumel®	K	12,0	1275	Uso comum
Cu-Constantan®	T	14,0	400	Baixa temperatura
Fe-Constantan®	J	17,0	900	Uso comum
Pt/Pt-Rh(10%)	S	3,2	1760	Chamas pobres
Pt/Pt-Rh(13%)	R	3,6	1760	Chamas pobres
Pt-Rh(30%)/Pt-Rh(6%)	B	2,4	1800	Chamas pobres
W/W-Rh(26%)	G	4,8	2800	Chamas ricas
W-Rh(5%)/W-Rh(26%)	C	3,0	2800	Chamas ricas

Esta técnica para além de assegurar elevada precisão, ainda tem a vantagem de permitir a transferência, directa, do sinal resultante para um sistema de aquisição de dados. Termopares com diâmetro idêntico ou inferior a 10 µm podem ser produzidos através da utilização de fio Wollaston⁴. A alta definição é obtida mesmo com perturbação mínima da chama.

As perdas por radiação são a maior fonte de erro acima dos 1000 K, mas mesmo a estas temperaturas com factores de correcção adequados, é possível obter temperaturas com uma confiança de 10 ~ 20 K.

⁴ Fio muito pequeno de platina, inserido numa bainha de prata. Segundo Fristrom (1995), este fio produz-se através da utilização de um efeito de espátula, onde uma deposição de revestimento em prata é aplicado a um fio de platina muito fino, reduzindo, simultaneamente, o diâmetro da platina e da prata. A platina pode ser exposta através de um ataque químico à prata com ácido nítrico.

Quanto à resolução espacial do termopar, esta depende de uma boa técnica de localização e além disso das dimensões do termopar, da sua junção e das perturbações da chama devido à vibração e à catálise. Segundo Fristrom (1995), diferenças de temperatura, na junção, tão reduzidas como 0,1 K, podem ser medidas com rigor se for utilizada uma resolução espacial de cerca de 10 μm .

Se as reduzidas dimensões proporcionam baixos tempos de resposta, o limite inferior às dimensões é definido pela existência de problemas de resistência mecânica e de construção do próprio termopar. Além disso, é extremamente difícil e dispendioso encontrar termopares construídos e calibrados com as características pretendidas, pelo que a sua construção deve ser efectuada pelo utilizador (*vide* página 112).

O equipamento típico para utilização num trabalho deste tipo, consiste num termopar montado de forma adequada, aproximadamente conforme a Figura 2.13, e num potenciômetro que, nos casos mais comuns, acaba por ser uma placa de aquisição de dados.

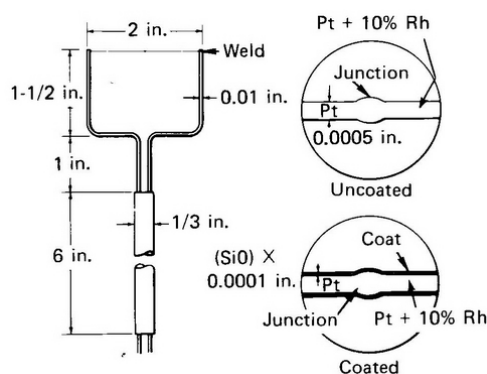


Figura 2.13: Detalhes de um termopar para medição de temperatura em chamas (Fristrom, 1995).

Velocidade

A velocidade de chama é a velocidade com que a frente de chama plana se move normal à sua superfície e através dos gases inqueimados. Segundo Gaydon & Wolthard (1979), “a frente de chama ajusta-se sempre de modo que, para qualquer ponto da frente de chama, a componente do escoamento do gás normal à frente de chama é igual à normal da velocidade de queima naquele ponto”. Segundo Fristrom (1995), esta grandeza é o parâmetro aerodinâmico mais importante para a determinação da microestrutura da chama, visto que fornece a base temporal e uma constante fundamental da mistura combustível com importância em termos práticos, para a estabilização das chamas, e em teoria, para estudos de propagação de chama.

Considerando que a velocidade é a grandeza menos acessível de determinar, verifica-se, no entanto, ser possível efectuar cálculos com a velocidade laminar de chama, caso se conheça a geometria da mesma.

Genericamente, existem dois grupos onde se podem enquadrar os métodos de medição: um que utiliza uma chama estacionária onde o escoamento de gás passa pela chama, e outro que utiliza uma chama que se desloca através de uma mistura de gás, que se encontra, inicialmente, em repouso.

Apesar de existirem diversos métodos de medição da velocidade de chama, apresenta-se, apenas, um dos mais divulgados: anemometria de fio quente.

Anemometria de fio quente

A transferência de calor proveniente de fios quentes depende da velocidade local. Este efeito tem sido usado para estudar velocidades de jactos e medir níveis de turbulência. As sondas de fio quente com diâmetro de $1\text{ }\mu\text{m}$ eram produzidas com fio Wollaston mas, actualmente, a preferência recai na utilização do tungsténio. Este método pode ser aplicado em chamas, embora as elevadas temperaturas e gradientes de composição e temperatura venham a necessitar de correcções elaboradas e o método se encontre limitado a temperaturas inferiores ao ponto de fusão do metal utilizado, que no caso da platina é próximo de 2040 K , mas no caso do tungsténio já se aproxima de 3695 K .

O escoamento passa pelo fio e produz, sobre o mesmo um efeito de arrefecimento. Como a resistência eléctrica da maioria dos metais é dependente da sua temperatura, pode-se obter uma relação entre a resistência do fio e a velocidade do escoamento.

Existem diversos equipamentos para implementar este método, de forma que este tipo de anemómetros se pode classificar como CCA (anemómetro de corrente constante), CVA (anemómetro de voltagem constante) e CTA (anemómetro de temperatura constante). A informação de saída destes equipamentos traduz-se num voltagem como resultado de um circuito electrónico existente no anemómetro, que tenta manter constante uma variável específica.

Adicionalmente, ainda se podem encontrar os anemómetros PWM (de modulação por duração de impulso) que são utilizados, principalmente, onde a velocidade é determinada pela duração de um impulso de corrente que se repete. Este impulso afecta a resistência do fio levando-o a atingir um valor predeterminado. Em seguida, o impulso cessa, deixando que um patamar crítico venha a ser alcançado, altura em que o impulso é enviado novamente.

Os anemómetros de fio quente, embora extremamente delicados, têm uma resposta de frequência extremamente elevada e uma resolução espacial fina quando comparados com outros métodos de medida, e como tal, são utilizados de forma quase universal para o estudo detalhado de escoamentos turbulentos, ou de qualquer outro escoamento onde as flutuações rápidas de velocidade possam ser de interesse.

2.3.2 Métodos ópticos

A utilização de processos ópticos apresenta, actualmente, vantagens inegáveis relativamente aos processos intrusivos de medição em chama. Existem diferentes níveis de processos ópticos, no que respeita aos objectivos e potencialidade. Para Durão & Heitor (1992), que consideram a amostragem intrusiva como uma preocupação principal no que respeita às perturbações aerodinâmicas, térmicas ou químicas, a utilização de técnicas ópticas oferece uma série de vantagens em relação aos métodos intrusivos de amostragem.

Segundo os mesmos autores, devido à possibilidade de tolerar a agressividade do meio e o calor existente nos locais de trabalho, as técnicas ópticas são utilizadas de forma remota e adequadas à utilização em zonas de recirculação, camadas limite finas e escoamentos confinados, o que abrange um enorme número de aplicações desde a chama laminar de laboratório até às câmaras de combustão de turbinas a gás e motores de combustão interna.

Espécies

Os vários processos não intrusivos de análise e determinação de espécies químicas baseiam-se todos na mesma tecnologia: a espectroscopia. No entanto, a espectroscopia, de *per se*, apresenta limitações bastante significativas. Estas limitações colocam-se quer ao nível da quantificação de resultados, quer ao nível das espécies que tem capacidade de detectar.

Se o problema da quantificação dos resultados pode tentar ser resolvido através do método do padrão interno, já o limite relacionado com a capacidade de detecção só se consegue resolver através da utilização de uma fonte externa de excitação das moléculas.

Surge, então, a possibilidade de agrupar estas técnicas como activas ou passivas, em função da utilização de lasers, que conseguem excitar as espécies químicas e permitir, assim, aumentar as capacidades inerentes à técnica da espectroscopia.

Entendeu-se, assim, pertinente apresentar as definições base da espectroscopia, visto que é uma técnica utilizada com ou sem laser, bem como os fundamentos da Fluorescência Induzida por Laser (LIF), um método bastante mais completo e com resultados mais fiáveis, mas também, bastante mais caro. A complexidade e

custo deste último método advém dos lasers a utilizar, normalmente dois, e de uma ou mais câmaras, de alta velocidade, para captação de imagem, sincronizadas com o laser principal.

Espectroscopia

A espectroscopia, ciência que utiliza linhas espectrais para determinação da constituição da matéria, é utilizada como diagnóstico do processo de combustão. Existem diversos tipos de espectroscopia, donde se podem destacar a espectroscopia de emissão e a de absorção.

Segundo Atkins (1994), a espectroscopia fornece informação detalhada sobre a identidade, a estrutura e os níveis de energia das espécies químicas. A origem das linhas espectrais na espectroscopia molecular é a emissão ou absorção de um fóton quando a energia de uma molécula é alterada. A diferença relativamente à espectroscopia atómica é que a energia da molécula pode ser alterada não só como resultado de transições electrónicas, mas também devido às alterações de estado vibracional e rotacional da molécula. No entanto, é possível encontrar informação relacionada com outras propriedades e a sua análise poderá indicar valores de forças de ligação, comprimentos e ângulos. Chega, inclusivamente, a fornecer indicações de como determinar propriedades como dimensões da molécula, formas e momentos dipolares.

Um gás quente emite fótons com comprimento de onda correspondente à transição entre diferentes níveis de energia dos átomos ou moléculas no gás. Este fenómeno tem correspondência no espectro electromagnético através das linhas brilhantes, denominadas linhas de emissão, que se podem observar na Figura 2.14. Portanto, no caso da espectroscopia de emissão, uma molécula passa do estado de energia E_1 para um estado de energia mais baixo E_2 e emite o excesso de energia sob a forma de um fóton.

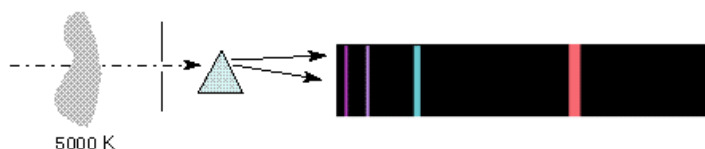


Figura 2.14: Linhas de emissão provenientes de um gás quente (Strobel, 2004).

No caso de se estudar uma fonte quente que emita um espectro contínuo e exista a interferência de um gás frio entre a fonte e a observação, então, o gás frio absorve fótons com comprimento de onda correspondente à transição entre diferentes níveis de energia dos átomos ou moléculas no gás. Esta situação conduz a linhas escuras no espectro contínuo, denominadas linhas de absorção,

que permitem identificar os elementos constituintes do gás, como se mostra na Figura 2.15.

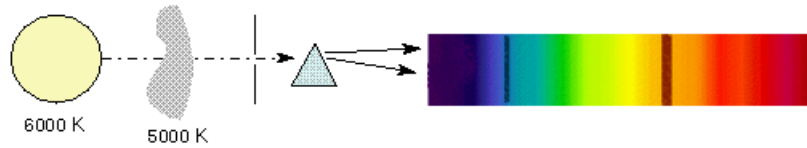


Figura 2.15: Linhas de absorção resultantes da interferência de gás frio no espectro contínuo (Strobel, 2004).

Atkins (1994) entende a absorção como uma resultante, visto que quando uma amostra é radiada, são estimuladas quer a absorção, quer a emissão a uma dada frequência e o detector mede a diferença entre ambas. Esta situação é mostrada na Figura 2.16 com a aplicação da primeira lei de Kirchhoff⁵.

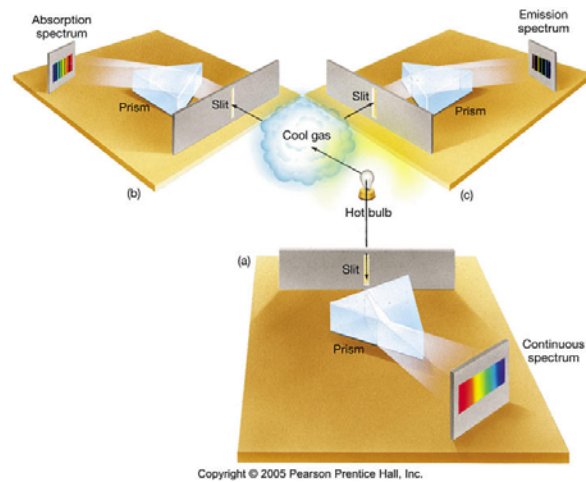


Figura 2.16: Esquema ilustrativo da aplicação da primeira lei de Kirchhoff (Chaisson & McMillan, 2003).

A energia $h\nu$ de um fóton emitido ou absorvido e, consequentemente, a frequência ν da radiação emitida ou absorvida são dadas pela condição de frequência de Bohr (Eq. 2.22).

$$h\nu = E_1 - E_2 \quad \text{Eq. 2.22}$$

⁵ Num circuito eléctrico, sem variação de densidade de carga, a soma da corrente eléctrica a aproximar-se de um dado ponto é igual à soma das correntes que desse ponto se afastam.

Apesar de trazer bastantes vantagens, a espectroscopia tem aplicabilidade reduzida, visto que, apenas, permite a detecção de espécies químicas e com resolução limitada. No entanto, esta técnica quando conjugada com uma fonte externa de excitação de moléculas tem possibilidades bastante mais amplas. Desta forma, entende-se a espectroscopia como uma técnica passiva, onde apenas se torna necessário medir a radiação emitida de determinadas zonas da chama, para se ter uma detecção qualitativa de algumas das espécies presentes.

Em teoria, qualquer fonte de luz pode ser utilizada para excitar o objecto de estudo, no entanto, a conveniência e potência dos lasers fazem deles a escolha mais frequente. Uma análise completa necessita de diversas técnicas complementares para abranger a gama alargada de concentrações e tipos de espécies encontrados nas chamas. Esta situação tem o inconveniente de utilizar diversos lasers, ou utilizar um único laser, de comprimento de onda variável.

Ainda assim, o comprimento de onda adequado para muitas espécies pode ser encontrado na região dos ultravioletas, o que cria diversas dificuldades à utilização de lasers. Segundo Eckbreth (1981), este problema pode ser ultrapassado com a utilização de técnicas de absorção multifotão. Para este investigador, uma combinação comum é utilizar a espectrometria de Raman ou CARS para as espécies mais importantes, a espectroscopia fluorescente para espécies radicais em quantidades vestigiais, como o OH ou o NO (Durão & Heitor, 1992) e a espectroscopia de absorção de infravermelhos para hidrocarbonetos intermédios (Farrow & Rahn, 1981).

Fluorescência induzida por laser

Fluorescência é a radiação espontânea emitida, por um sistema atómico ou molecular, devido a estimulação externa superior à energia de equilíbrio. Este sistema é excitado pela absorção de um fóton de energia $h\nu$. Se a fluorescência for observada num ângulo de 90° em relação à fonte de excitação colimada, pode-se definir um pequeno volume focal que resulta numa boa resolução espacial.

Este método envolve absorção de laser, na qual o feixe para amostragem é ressonante com um nível triplo de energia (*triplet*). Para Fristrom (1995), se o estado inicial for *singlet*, o tempo característico para se dar a fluorescência é de 10^{-9} a 10^{-8} segundos, mas se o estado inicial for *doublet*, π , a gama característica de tempo é de 10^{-7} a 10^{-4} segundos. Pode-se considerar a fluorescência como uma técnica em concorrência com o congelamento de colisões e com as conversões internas para um outro estado. As taxas relativas destes processos controlam a utilidade desta técnica. Se a conversão interna for para um estado *triplet* de maior longevidade, este pode ser suficientemente populado para emitir luz coesa.

Segundo Daily (1980), um sistema óptico mede a energia fluorescente, P_F , a detectar através da Eq. 2.23.

$$P_F = h\nu \frac{A_{21}}{4\pi} \Omega_c V_c N_2 \quad \text{Eq. 2.23}$$

Onde V_c é o volume focal efectivo, Ω_c é o ângulo sólido da zona óptica da amostragem, e A_{21} é o coeficiente de Einstein para as emissões espontâneas, ou seja, a probabilidade de ocorrer em qualquer direcção.

A montagem experimental consiste na iluminação da região a estudar e observar essa mesma região de um ângulo não coincidente com o eixo do sistema óptico. O sistema óptico pode utilizar iluminação com foco num ponto, para detecção em foto-multiplicador, com iluminação linear, para detecção linear em Analisador Óptico Multi-canal (OMA), ou com iluminação planar em OMA 2D. A escolha depende dos resultados pretendidos serem pontuais, lineares ou de visualização planar, bem como dos custos associados à utilização destes equipamentos.

Para obter resultados quantitativos, o espectro molecular deve ser conhecido e o laser deve ter regulação para absorções no comprimento de onda do espectro. Como já verificado na Eq 2.23, o coeficiente de Einstein deve ser conhecido. A eficiência dos processos deve, também, ser estabelecida visto que este método se encontra em concorrência com a transferência não-radiante, a diminuição das colisões e, em alguns casos, até com as reacções químicas (Fristrom, 1995).

Existem diversas técnicas para avaliar o congelamento de reacções. Uma dessas técnicas é através da utilização de um impulso laser mais curto que a duração do congelamento de reacções, para permitir a medição desse congelamento de forma directa. Evidentemente que esta técnica necessita de um tempo de resposta muito curto. Outra abordagem é a denominada fluorescência saturada (Kotlar *et al.*, 1980), onde a intensidade laser incidente é extremamente elevada, para que a absorção e a emissão estimulada sejam enormes quando comparadas com o congelamento das colisões. Nestas condições, a taxa de congelamento pode ser ignorada.

Temperatura

Existem diversos processos ópticos para determinação da temperatura em chamas. Estes métodos são considerados os mais adequados para estudos cinéticos visto que eliminam alguns dos inconvenientes, mencionados atrás, como as interferências no escoamento e os fenómenos catalíticos.

A temperatura pode ser obtida a partir de qualquer método espectroscópico através da comparação da intensidade linear como função do nível de energia. Segundo Fristrom (1990), este é um método muito sensível, capaz de detectar distribuições não-Maxwellianas. Em teoria, pode ser determinada a temperatura para cada uma das espécies, de facto para cada nível de vibração, se essa informação for pertinente.

Dos diversos métodos mencionados por Gaydon & Wolfhard (1979), podemos considerar os seguintes, devido às diferenças tecnológicas e de idade entre eles: o método reversível da linha de sódio e o método de dispersão de Rayleigh.

Método de reversão da linha de espectro

Segundo Gaydon & Wolfhard (1979), este método é aplicado na maioria das vezes com a utilização de sódio. O sódio, quando introduzido no escoamento que alimenta uma chama, emite duas linhas D amarelas de radiação, no comprimento de onda de 589 e 589,6 nm. Desta forma, quando o vapor de sódio é iluminado a partir de uma fonte mais brilhante, essas duas linhas surgem a negro (Figura 2.15) no espectro de absorção. Segundo a lei de Kirchhoff (pág. 73), se a fonte for mais brilhante que a chama, as linhas de sódio aparecem a negro (espectro de absorção), se a fonte for menos brilhante, as linhas aparecem a amarelo (espectro de emissão). Daqui pode-se concluir que quando as linhas não forem distinguíveis, a temperatura da fonte é idêntica à da chama, sendo, então, possível determinar a temperatura da fonte. Contudo, existem diversas correcções a fazer para compensar perdas por reflexão e alterações da intensidade da luz provocadas pelo comprimento de onda (Lopes & Carvalho, 1988).

Segundo Cabrita (1981), este método não é influenciado pela dopagem efectuada na mistura, visto que esta ocorre na ordem dos ppm e substitui apenas o gás inerte, árgon.

Método de dispersão de Rayleigh

A dispersão de Rayleigh é o resultado da interacção de um campo eléctrico com um átomo ou molécula. Como o comprimento de onda é muito maior que a dimensão da molécula, é induzido um momento dipolar que oscila e radia à frequência do campo incidente. Este é um processo elástico de dispersão, onde a energia interna da molécula não é alterada, de forma que a frequência da luz dispersa é igual à frequência da luz incidente, perturbada, apenas, pelo Efeito de Doppler provocado pelo movimento das moléculas.

Devido à distribuição espacial aleatória das moléculas num gás, a intensidade total de luz dispersa, a partir de um volume de gás, é a soma da intensidade da luz dispersa proveniente das moléculas individuais. Em casos de baixa densidade

do gás, as interacções moleculares são raras e o espectro de dispersão de Rayleigh é determinado apenas pela distribuição da velocidade molecular. No entanto, para uma maior densidade do gás, os movimentos moleculares tornam-se correlacionados e o aspecto do espectro sofre alterações. O espectro pode ser analisado considerando a dispersão proveniente das moléculas individuais e contabilizando os efeitos da aquisição do sinal ou considerando a dispersão como sendo provocada pelas flutuações na densidade do gás.

Para um gás com intensidade, n , iluminado por um laser com comprimento de onda, λ , e energia E_0 , o número de fotoelectrões detectado é determinado pela Eq. 2.24 (Seasholtz & Greer, 1998):

$$N_R = \frac{\varepsilon E_0 n L_\infty \lambda \Omega}{h \nu} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right) \sin^2 \chi \quad \text{Eq. 2.24}$$

onde L_∞ é o comprimento do feixe no volume de dispersão, Ω é o ângulo sólido do feixe de medição, ε é a eficiência total da medição (incluindo a eficiência quântica do detector), h é a constante de Planck, ν é a velocidade da luz, $\partial \sigma / \partial \Omega$ é a dispersão diferencial na secção transversal, e χ é o ângulo entre o vector do campo eléctrico da luz incidente (polarização linear) e a direcção da luz dispersa. Geralmente, condiciona-se o vector eléctrico incidente de forma a ficar perpendicular ao plano de dispersão e com $\chi = 90^\circ$. Desta forma, a dispersão é independente do ângulo de dispersão.

A dispersão diferencial de Rayleigh na secção transversal encontra-se relacionada com o índice de refacção, μ , do gás através da Eq. 2.25.

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right) = \frac{4\pi^2}{\lambda^4 n^2} (\mu - 1)^2 \quad \text{Eq. 2.25}$$

O espectro de dispersão de Rayleigh é, normalmente, expresso em função da frequência, x , e da frequência de colisões, y , conforme as equações Eq. 2.26 e 2.27:

$$x = \frac{2\pi(f - f_0)}{Ka} \quad \text{Eq. 2.26}$$

$$y = \frac{p}{\eta Ka} \quad \text{Eq. 2.27}$$

onde $f - f_0$ é a mudança de frequência da luz dispersa relativamente à frequência da luz incidente, p é a pressão do gás, η é a viscosidade (dinâmica),

$K = (4\pi/\lambda)\sin(\theta_s/2)$ é a magnitude do vector-onda de interacção, θ_s é o ângulo de dispersão, e $a = (2\kappa T/m)^{1/2}$ é a velocidade molecular mais provável (onde κ é a constante de Boltzmann, m é a massa molecular e T é a temperatura do gás). Então x e y são, respectivamente, a frequência óptica e a frequência de colisões ($\sim p/\eta$) normalizados em relação a Ka , que é da ordem de frequência de uma onda sonora no gás com comprimento de onda $\Lambda_s = 2\pi/K$. É de notar que $a = (2/\gamma)^{1/2} c_s$, onde c_s assume o valor da velocidade do som e γ é a relação entre calores específicos.

Para um componente individual, de baixa densidade, onde $y \ll 1$, o espectro normalizado da luz dispersa de Rayleigh é dado pelo Gaussiano da Eq. 2.28.

$$S(x)\partial x = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(x - \frac{u_k}{a}\right)^2\right] \partial x \quad \text{Eq. 2.28}$$

A largura espectral é proporcional à raiz quadrada da temperatura do gás e o pico espectral é alterado por uma frequência proporcional à componente da velocidade na direcção k (u_k).

Note-se que, neste caso, limitante, para gases de baixa densidade, a forma espectral não é uma função do parâmetro y . Contudo, para gases de densidades maiores (onde $y \sim 1$), o espectro deixa de ser Gaussiano e passa ser função de y . Para $y \gg 1$ (gases de elevada densidade), a dispersão dos espectro é fortemente influenciada por efeitos da aquisição de dados e é caracterizada por um pico central e duas bandas laterais. As bandas laterais podem ter a sua origem associada à dispersão proveniente de ondas acústicas aleatórias excitadas termicamente e são conhecidas como par de Brillouin-Mandelstam.

A forma espectral de dispersão de Rayleigh é uma função das propriedades termodinâmicas do gás, que forma a base do diagnóstico para a medição da densidade, temperatura e velocidade do gás e, segundo Lopes & Carvalho (1988), este método possibilita boas localizações do ponto de amostragem, bem como, determinação de altas temperaturas em chamas. No entanto, estas chamas deverão ser limpas e pouco brilhantes.

Velocidade

Na secção relativa aos métodos intrusivos já se apresentou o princípio teórico da velocidade de chama, os diferentes grupos de métodos de medição e um método intrusivo. Dos métodos exclusivamente ópticos, pode-se encontrar métodos com aplicação sem sistemas sofisticados e métodos que utilizam equipamento sofisticado e bastante dispendioso. Neste ponto, apresentam-se dois métodos exclusivamente ópticos: o método do injector que, apesar de bastante antigo em

conceito, ainda é considerado como um dos métodos mais eficientes na determinação da velocidade de chama, e o método LDV, bastante mais eficiente, moderno e dispendioso.

Método do injector

Segundo Gaydon & Wolfhard (1979), Mache & Hebra, em 1941, foram os primeiros a aperceberem-se que o perfil uniforme de velocidade dá à chama a forma de um cone, de geometria quase perfeita, principalmente na zona central. Portanto, se a velocidade, U , do gás for conhecida, a simples medida do ângulo, α , do cone permite calcular a velocidade de propagação de chama, S_{fl} , (Eq. 2.29).

$$S_{fl} = U \sin(\alpha) \quad \text{Eq. 2.29}$$

Os mesmos investigadores estudaram a distribuição da velocidade e descobriram que 6 cm acima de um queimador de 1 cm, a distribuição da velocidade recuperava a forma parabólica, mas o cone mencionado ainda se encontra na zona do perfil de velocidade uniforme. Embora o desenho do injector não seja um parâmetro muito crítico, a área de contracção é importante e deverá ter um factor de 4.

Uma vantagem deste método, utilizando o declive, é que a escolha da linha de referência na frente de chama é menos importante, visto que os cones luminoso e de Schlieren⁶ são, praticamente, paralelos. Segundo Gaydon & Wolfhard (1979), este método é, provavelmente, o que apresenta os resultados de maior confiança na determinação da velocidade de chama. A qualidade dos resultados deste método é apenas igualada pelo método das partículas, embora este seja mais laborioso.

Normalmente, a aplicação do método é tanto melhor quanto maior for a chama. Para misturas pobres e estequiométricas torna-se, apenas, necessário ter uma boa visão do cone para medir o ângulo de forma exacta, embora em chamas de difusão, com mistura rica, a velocidade de chama possa aumentar em chamas de pequena dimensão. A principal desvantagem do método do injector, à parte da construção do injector, é que, como o gás flui de um tubo largo para um injector estreito, caso exista um retorno de chama até à parte mais larga, pode acontecer uma explosão grave. Na prática, é difícil evitar a ocorrência ocasional do retorno de chama. No entanto, a utilização de uma malha, ou placa porosa, na zona mais larga pode ajudar a provocar a extinção da chama e, assim, evitar o retorno de chama.

⁶ Zonas transparentes de um meio, como um escoamento de gás, que se encontram mais visíveis devido à diferença de densidade existente entre essas zonas e a maioria do restante meio.

Velocimetria Laser Doppler

A natureza não invasiva do LDV (*Laser Doppler Velocimetry*) faz com que esta técnica seja bastante atractiva para a medição de velocidades, em qualquer tipo de fluido, dado que não existe introdução de sondas e está particularmente recomendado para a medição de velocidade em fluxos complexos e ambientes hostis. O princípio de funcionamento não depende das propriedades do fluido, podendo assim realizar medições com o LDV numa vasta quantidade de fluidos ou misturas de fluidos.

Este método pode ser considerado análogo ao radar, mas com as frequências na gama do visível e não na gama de rádio. Este método tem alta resolução porque os comprimentos de onda são medidos em micrómetros em vez de centímetros, e a resolução espacial é comparável ao comprimento de onda utilizado.

Nos primeiros trabalhos com esta tecnologia foi utilizado um feixe único e a luz dispersa pelo Efeito de Doppler era comparada com um feixe de referência. Um fotomultiplicador detectava a diferença de frequências, e esta era proporcional à velocidade da partícula. Este modo de funcionamento, de feixe único, apresentava problemas relacionados com a frequência, que dependia do ângulo entre a zona de detecção e o detector.

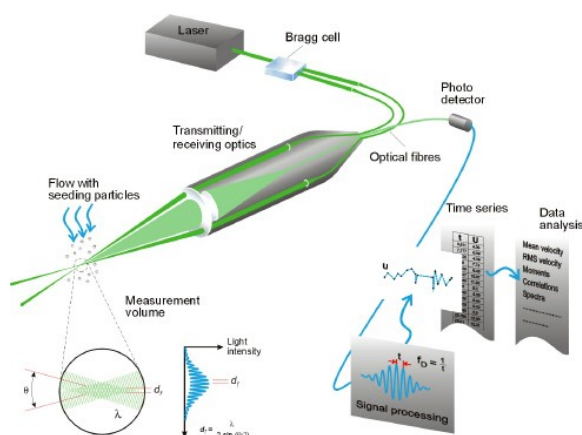


Figura 2.17: Ilustração exemplificativa do funcionamento do sistema LDV (Dantec Dynamics, 2007).

Como resultado da tentativa de resolução destes problemas, surge o modo de feixe duplo, onde dois feixes laser de igual intensidade se cruzam num único ponto focal. Este ponto é um volume elipsoidal com um comprimento e diâmetro de algumas vezes a distância média entre colisões moleculares. A interferência entre os dois feixes produz um padrão em franja, com luz de alta e baixa intensidade alternada (Figura 2.17). Quando uma partícula atravessa este

padrão em franja, dispersa a luz num padrão sinusoidal que mapeia a zona de intensidade de luz variável.

A frequência desta onda sinusoidal é proporcional à velocidade da partícula na direcção da franja, v_x , e inversamente proporcional ao espaçamento da franja, d_f , conforme Eq. 2.30 (Stevenson, 1982):

$$v_D = \frac{v_x}{d_f} \quad \text{Eq. 2.30}$$

$$d_f = \frac{2 \lambda}{\sin(\theta/2)} \quad \text{Eq. 2.31}$$

$$v_D = \frac{2 v_x \sin(\theta/2)}{\lambda} \quad \text{Eq. 2.32}$$

onde v_D é a frequência (diferencial) de Doppler (frequência do sinal de luz dispersa), v_x é a velocidade da partícula na componente normal à franja e d_f é o espaçamento da franja. O espaçamento da franja é calculado para dois feixes que se intersectam através de Eq. 2.31 e onde λ é o comprimento de onda do laser. Como se pode observar por Eq. 2.32, v_D é directamente proporcional a v_x através do parâmetro geométrico θ e do comprimento de onda do laser λ , e ambos podem ser determinados com um elevado grau de precisão.

Outras componentes da velocidade podem ser medidas se um segundo padrão ortogonal em franja for adicionado no mesmo volume. Isto requer uma luz com um segundo comprimento de onda para produzir um sinal separado.

Para obter bons resultados é necessário utilizar luz monocromática de alta intensidade. Portanto, na prática, as únicas fontes de luz que dão resposta a esta necessidade são disponibilizadas por lasers. Os lasers de iões de árgon azul e verde são a escolha mais comum. Uma das principais funcionalidades é a possibilidade de determinar a direcção de atravessamento do feixe. Este é conseguido fazendo o padrão em franja mover-se no volume, criando, assim, uma velocidade constante artificial que pode ser ajustada de forma a que as partículas passem pela franja na mesma direcção relativa. A alteração de frequência neste sistema é, normalmente, efectuada através de células de Bragg⁷ (Figura 2.17) ou através de redes de difracção rotativas.

⁷ Estas células são Moduladores óptico-acústicos (AOM). Os AOM difractam e alteram a frequência da luz através da utilização de ondas sonoras (normalmente, frequências de rádio). Um AOM consiste num transdutor

piezo-eléctrico capaz de criar ondas sonoras em materiais como o vidro ou o quartzo. Pode-se atingir uma eficiência de deflexão de até 90%, através da vibração do material com um sinusóide puro e inclinando o AOM, para que a luz, proveniente das ondas sonoras planas, reflecta na primeira ordem de difracção.

Capítulo III

3 Estudo experimental

O trabalho experimental desenvolvido teve como objectivo a obtenção de dados fundamentais relativos às condições de funcionamento da instalação de bancada para o estudo de chamas de hidrocarbonetos com ou sem presença de compostos azotados. Este estudo, procurou determinar os limites de flamabilidade relativos ao queimador, bem como monitorizar os gases de combustão com determinadas condições de alimentação. Os resultados obtidos com esta parte do trabalho são utilizados para comparação com os resultados do modelo numérico proposto e apresentado no Capítulo IV.

3.1 Instalação

Os ensaios relativos à parte experimental deste trabalho foram realizados numa instalação de bancada, montada especificamente para o efeito (Figura 3.1). A montagem desta bancada de ensaio ocorreu de Julho de 2004 a Abril de 2007, quando foi efectuado o primeiro ensaio.



Figura 3.1: Vista da bancada de ensaios.

De forma sumária, consideram-se duas partes distintas para esta instalação de bancada. A montante da chama, pelo sistema de alimentação que engloba as centrais de distribuição de gases, os postos de abastecimento, os controladores de caudal, o misturador e o queimador, propriamente dito. A jusante da chama

temos todo um conjunto de equipamentos, que permitem controlar diversos parâmetros da combustão, como uma sonda de quartzo para recolha dos gases e, respectivo congelamento reaccional, um termopar capilar platina/platina-ródio para medição de temperatura em chama, passando pelo sistema de amostragem e monitorização dos gases de combustão, constituído por um condensador e diversos borbulhadores, um contador de gases secos e, respectivamente, um analisador de NO_x e uma bomba de vácuo seguida por um saco de amostragem de gases. Como periféricos e *off-line*, ainda se podem encontrar os eléctrodos de iões específicos, o cromatógrafo de gases, bem como o sistema de aquisição de dados e um computador.

Seguidamente é feita uma breve descrição dos equipamentos mencionados, que se entende importante devido às especificações de cada um, configuráveis ou não pelo utilizador.

3.1.1 Sistema de alimentação

Queimador

O tipo de queimador utilizado neste trabalho foi inicialmente apresentado por Padley & Sugden (1958), e utilizado, posteriormente, por diversos investigadores (Cabrita, 1981, Axford & Hayhurst, 1995, Hayhurst & Taylor, 1996, Butler & Hayhurst, 1997 e Axford *et al.*, 1998). Ao contrário da maior parte do equipamento utilizado nesta instalação de bancada, não foi necessário adquirir o queimador visto que o DEECA possui dois queimadores com as características pretendidas. As condições de funcionamento do sistema foram definidas pelas dimensões do queimador, principalmente, através dos caudais passíveis de serem utilizados e, conseqüentemente, dos limites de estabilidade da chama. Desta forma, os componentes dependentes destes parâmetros, como os controladores de caudal e o misturador, foram, respectivamente, modificados e dimensionados com esse objectivo.

Este queimador condicionou a composição da mistura combustível, por via da não obtenção de uma chama do tipo Méker em determinadas condições de chama. Devido às elevadas temperaturas que se poderiam esperar de chamas de pré-mistura, foi considerada a hipótese de diluir a chama com argon adicional, de forma a baixar a temperatura, mas a chama apresentava tendências para descolar do queimador (Figura 3.17), o que segundo Gaydon & Wolfhard (1979) se pode dever à combinação das características do queimador (relação entre o diâmetro das agulhas e o diâmetro da boca do queimador). Neste queimador, este tipo de chama surge, principalmente, quando se utiliza misturas pobres em combustível.

Este queimador é constituído por duas entradas de gases e tem duas zonas concêntricas com injectores (Figuras 3.2 e 3.3). A entrada principal encontra-se na parte inferior do queimador, onde o escoamento acede, directamente, a uma

câmara com 130 mm de diâmetro e 160 mm de altura. Esta câmara encontra-se, imediatamente, abaixo do núcleo de agulhas.

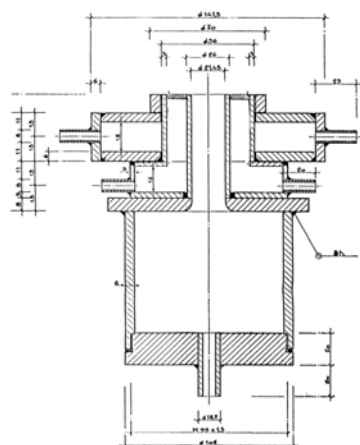


Figura 3.2: Desenho em corte do queimador utilizado neste trabalho.

A entrada secundária ou auxiliar é efectuada radialmente por dois orifícios opostos e corresponde aos orifícios que se encontram no anel exterior ao núcleo de agulhas. Apesar deste anel permitir produzir uma segunda chama, de protecção à chama principal, ou, apenas, introduzir um escoamento com uma espécie inerte, nem todos os investigadores o utilizam (Cabrita, 1981 e Axford *et al.*, 1998), por motivos diversos.



Figura 3.3: Cabeçotes para montar no queimador. O da esquerda apresenta o núcleo de agulhas.

O núcleo de agulhas é constituído por 127 agulhas hipodérmicas, com diâmetro interno, aproximado, de 1,2 mm (Figura 3.4) e 40 mm de comprimento, que se

encontram coladas e prensadas entre si na boca do queimador, com 21 mm de diâmetro (Figura 3.3).

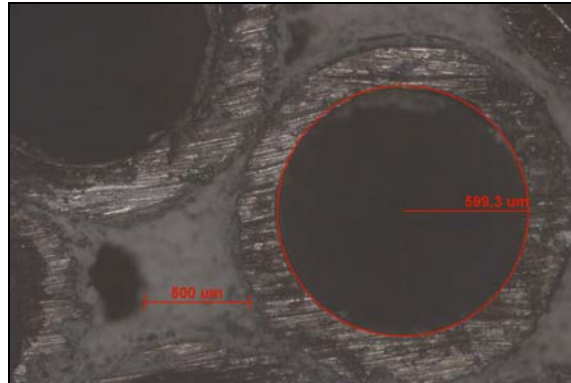


Figura 3.4: Medição do raio de uma das 127 agulhas no microscópio óptico de reflexão Zeiss AxioVert 200, com objectiva de 5x e ocular de 10x, e *software* AxioVision v4.1.

Verificou-se que a câmara de admissão da entrada secundária se comportava como isolante térmico para o núcleo de agulhas, não permitindo que a água de refrigeração retirasse calor ao sistema e, assim, o sobreaquecimento das agulhas provocava o afastamento da chama em relação ao queimador, na sua zona central.

Desta forma, não foi possível utilizar nem uma chama secundária, nem uma barreira de protecção à chama principal, visto que se verificou indispensável converter essa câmara para um circuito de refrigeração adicional e, assim, permitir uma melhor ancoragem da chama, através do arrefecimento melhorado do núcleo.

O escoamento proveniente do queimador arrasta ar ambiente que se mistura com os gases de combustão. Este ar parasita necessita ser contabilizado, o que se verifica através dos ensaios de brancos efectuados. Estes ensaios permitem conhecer qual a penetração deste ar parasita através da quantidade de N_2 encontrada nos gases de combustão, visto que não foi adicionada qualquer espécie azotada. Tal como o azoto que deverá ser retirado da composição dos gases de combustão, o mesmo deverá ser feito com o O_2 na correspondência atmosférica com o N_2 (1:3,773 em volume).

Controladores de caudal

Segundo Newell (1980), os principais gases que compõem a atmosfera terrestre são, em volume: o azoto (78,08%), o oxigénio (20,95%), o árgon (0,93%) e o dióxido de carbono (0,03%), abrangendo cerca de 99,9% da composição. Os restantes 0,01% (v/v) são distribuídos por espécies como o néon, o hélio, o

cripton, o xénon, o ozono, o rádio e o hidrogénio. Para simplicidade de cálculos, considera-se a atmosfera composta, apenas, por azoto (79,05%) e oxigénio (20,95%). Estas concentrações referem-se à distribuição volumétrica.

Considerando, então, que se pretende estudar o efeito dos óxidos de azoto na combustão, torna-se indispensável controlar todo o azoto que é alimentado ao sistema e, de preferência, fazê-lo em pequenas quantidades. Desta forma, substituiu-se a fracção volúmica de azoto por idêntica fracção em árgon.

Assim, as principais espécies químicas a alimentar ao sistema são o metano, o oxigénio e o árgon. O azoto, também, será adicionado à mistura, embora sob a forma de amónia ou monóxido de azoto, o que se define como dopagem do sistema, devido às suas pequenas quantidades.

Nestas condições, para assegurar uma gama alargada de valores para a riqueza da mistura combustível, também designada razão de equivalência (ϕ), e, até, diferentes potências com o mesmo ϕ , foram efectuados ensaios preliminares para determinar quais os parâmetros de alimentação a utilizar nas chamas deste trabalho (Quadro 3.1).

Quadro 3.1: Caudais limite para combustão de metano.

	ϕ	CH ₄ [L.min ⁻¹]	O ₂ [L.min ⁻¹]	Ar [L.min ⁻¹]	Q _T [L.min ⁻¹]
Inferior	0,7	1,00	2,86	10,81	14,67
	1,0	1,00	2,00	7,57	10,57
	1,2	1,00	1,67	6,31	8,97
Superior	0,7	3,00	8,57	32,44	44,01
	1,0	3,00	6,00	22,71	31,71
	1,2	3,00	5,00	18,92	26,92

Condições: $P = 2,96$ atm; $T = 20$ °C

Considerando uma chama estequiométrica de metano, verificou-se que o queimador apresentava boas condições para medição de temperatura e monitorização dos gases com um caudal total de mistura a variar de 10 a 30 L.min⁻¹. Como se pode observar pelo Quadro 3.1, esta variação de caudal total condiciona o caudal de metano a variar de 1 a 3 L.min⁻¹, o de oxigénio de 1,5 a 6 L.min⁻¹ e o de árgon de 6 a 22 L.min⁻¹. De notar que a combinação $\phi = 0,7$ com um caudal de CH₄ = 3,0 L.min⁻¹ implica um caudal total da mistura combustível muito elevado, que não foi considerado por se ter verificado superior a 30 L.min⁻¹.

As gamas de funcionamento propostas para este trabalho não coincidiam com as gamas de funcionamento disponíveis nos controladores de caudal existentes.

Experimental

Desta forma, foi necessário proceder às modificações que se apresentam no Quadro 3.2.

Quadro 3.2: Gama de funcionamento dos controladores de caudal.

Espécie química	Gama calculada [L.min ⁻¹]	Gama existente [L.min ⁻¹]
CH ₄	0 ~ 5	0 ~ 20
O ₂	0 ~ 10	0 ~ 20
Ar	0 ~ 50	0 ~ 20

Condições: $P = 2,96 \text{ atm}$; $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Esta situação, conduziu a que os controladores de metano e árgon tivessem de ser modificados e recalibrados, visto que o primeiro teria de utilizar condições de trabalho numa zona reduzida da escala, muito próximo do limite inferior, e os dois de árgon por terem um caudal máximo inferior ao pretendido.

O controlador de oxigénio foi o único a não sofrer alterações, visto que a diferença entre a sua gama de funcionamento original e a necessária para este trabalho não antevia dificuldades e, também, porque a calibração do detector já tinha sido feita para este tipo de gás.



Figura 3.5: Controlador de caudal Bronkhorst F-201AC-FB calibrado para árgon.

A dopagem de uma espécie azotada num caudal total de mistura da ordem dos 20 L.min^{-1} seria bastante difícil, considerando que as dopagens utilizadas foram de 500 e 1000 ppmv, ou seja, cerca de 0,01 e $0,02 \text{ L.min}^{-1}$. A utilização de dois

controladores de caudal para o árgon permitiu resolver esta dificuldade. Um controlador alimentava apenas árgon e o outro alimentava uma mistura calibrada de dopagem com 2000 ppmv de NH_3 ou NO . Desta forma, foi possível alterar a quantidade de dopagem a introduzir na mistura através da variação da proporção árgon/árgon dopado.

Na Figura 3.5 (página ao lado) mostra-se o controlador de caudal utilizado na linha de árgon com dopagem, porém, em tudo idêntico ao utilizado na linha de árgon puro.

Todos os controladores de caudal utilizados neste trabalho são da marca Bronkhorst, modelo F-201AC-FB, excepto no caso do metano, onde devido à utilização de caudais mais baixos, se utiliza o modelo F-201C-FB.

O princípio de funcionamento do controlador é baseado em transferência de calor, através da medição da variação de temperatura ao longo da secção aquecida de um capilar. Parte do caudal total é forçado a passar através desse capilar devido a um componente de escoamento laminar, inserido no escoamento principal, que produz uma variação de pressão. O comportamento deste componente de escoamento laminar é tal que as condições de escoamento no capilar e no equipamento de escoamento laminar são comparáveis, resultando, então, em caudais proporcionais através do fluxómetro. Desta forma a variação de pressão à entrada do controlador não deverá afectar a medição do volume pretendido, visto que a válvula integrada compensa, instantaneamente, essa variação. A variação de temperatura, detectada pelos sensores a montante e a jusante do capilar, depende da quantidade de calor absorvida pela massa do escoamento de gás.

A função de transferência de calor entre o caudal mássico do gás e a diferença de temperatura pode ser descrita através de Eq. 3.1 (Bronkhorst, 1997):

$$\Delta T = k \cdot C_p \cdot Q_m \quad \text{Eq. 3.1}$$

onde,

ΔT , representa a variação de temperatura, em K;

C_p , é o calor específico a pressão constante, em $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

k é uma constante definida pelo fabricante, em $\text{K}^2 \cdot \text{s} / \text{J}$; e

Q_m é o caudal mássico, em $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$.

Cada controlador de caudal foi calibrado e ajustado para as condições de utilização solicitadas pelo cliente. No entanto, estes controladores não são isentos de erro, principalmente se existir uma grande variação nas condições do processo, devido a restrições com o orifício da válvula de controlo.

A incerteza inerente à utilização destes controladores é definido pela Eq. 3.2 (Bronkhorst, 1997):

$$E = 1,5 \cdot (1/p - 1) \quad \text{Eq. 3.2}$$

onde,

E , incerteza, em %; e

p , pressão absoluta, em bar.

Considerando a pressão utilizada nas linhas de abastecimento, esta incerteza apresenta valores de cerca de -1,0%.

Unidades de leitura

Tal como mencionado acima, os controladores de caudal necessitam de um canal dedicado numa unidade de leitura que procede à alimentação de corrente eléctrica ao controlador, permite o controlo da válvula de regulação e informa em que ponto da gama de funcionamento se encontra regulado. A par dos controladores existe uma unidade de leitura de quatro canais, que se revelou insuficiente, visto que se veio a verificar que a fonte de alimentação da unidade de leitura não tinha potência para alimentar estes quatro controladores. Como tal, foi necessário adquirir uma nova unidade de leitura (ambas mostradas na Figura 3.6).



Figura 3.6: Unidades de leitura Bronkhorst E-55N4 (em cima) e E-5736 (em baixo).

A unidade de leitura Bronkhorst E-55N4 foi concebida para alimentar 4 caudalímetros e controladores de caudal, incluindo o controlo do sinal de ajuste do zero e do sensor de leitura. O sinal de entrada é indicado por um voltímetro digital de 0 a 100% da gama de funcionamento. Esta unidade de leitura possui uma funcionalidade importante, que é um interruptor de mistura, que vem permitir regular os canais 2, 3 e 4 em função do canal 1, de forma automática. Para este tipo de trabalho, esta funcionalidade trouxe a vantagem de poder colocar todos os gases em função do combustível e, assim, manter a razão de equivalência constante, permitindo aumentar ou diminuir a potência do queimador utilizando só um regulador.

Esta unidade foi utilizada em todos os ensaios de parametrização da instalação (limites de flamabilidade, estudo de adsorção de NH_3 na linha, etc). No entanto, os restantes ensaios, principalmente os que previam a existência de dopagem na mistura combustível, foram efectuados com a unidade Bronkhorst E-5736, com mais dois canais, visíveis na Figura 3.6, permitindo, assim, trabalhar com os quatro controladores em simultâneo. Com esta unidade já é possível parametrizar a instalação para trabalhar com o controlador de hidrogénio e, até certo limite, com misturas de combustíveis.

Misturador

A jusante dos controladores de caudal é necessário proceder à mistura das espécies químicas, com intervenção no processo. Para esse efeito é utilizado um equipamento que permite misturar as diversas espécies de forma homogénea.



Figura 3.7: Misturador de gases com entradas tangenciais.

No sentido de obter uma solução otimizada para a mistura dos gases, simularam-se as condições de escoamento de um ensaio típico num misturador já existente, utilizado em trabalhos anteriores (Lopes, 1989), através de uma

aplicação de CFD. Esse misturador pode ser observado na Figura 3.7 (página anterior).

Não é, de todo, propósito deste trabalho definir exaustivamente todo o processo de modelação deste misturador, no entanto, foram efectuados ensaios com caudais idênticos aos que se pretendiam utilizar neste trabalho.

Como se pode observar pela Figura 3.8, a mistura dos diversos componentes não ocorre da forma mais adequada, o que resulta numa concentração elevada das espécies em determinadas zonas da secção da saída do misturador, enquanto que noutras zonas essa concentração é demasiado baixa e, segundo Gaydon & Wolfhard (1979), a utilização de uma mistura não homogénea pode conduzir a perturbações na chama.

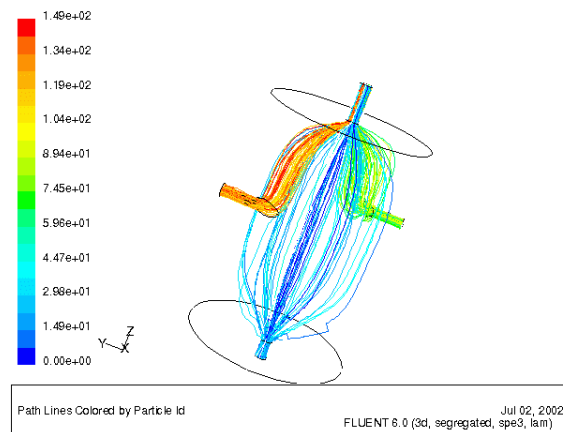


Figura 3.8: Ensaio numérico do misturador original, onde se pode verificar que a mistura não se apresenta homogénea.

Foram, ainda, efectuados ensaios adicionais para determinar os parâmetros óptimos de funcionamento deste misturador. Como se pode verificar pela Figura 3.9 (página seguinte), a homogeneidade da mistura ocorre em circunstâncias de aumento dos caudais das diversas espécies numa ordem de grandeza, o que se revelou excessivo para os controladores de caudal existentes, bem como para as dimensões do queimador.

Para solucionar o problema da heterogeneidade da mistura, diversas hipóteses foram testadas. No entanto, a solução que se apresentou mais adequada, passou pela diminuição do volume total do misturador, de 650 para 200 cm³, e pela alteração da direcção do escoamento.

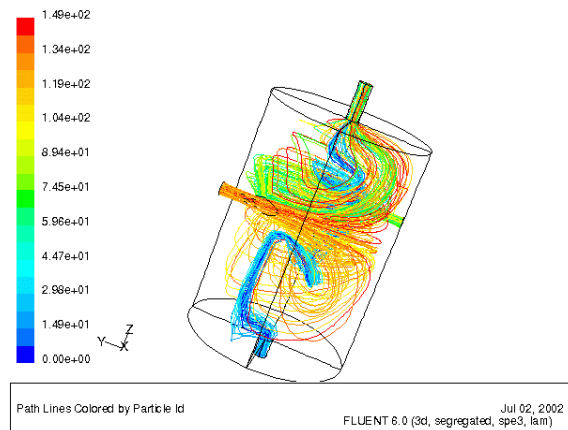


Figura 3.9: Ensaio numérico do misturador original, onde se pode verificar a existência de uma melhor homogeneidade na mistura.

O novo misturador (Figura 3.10) verificou-se mais eficiente que o anterior (Figura 3.7) na obtenção da mistura combustível, como se pode observar pela comparação das Figuras 3.8 e 3.11.



Figura 3.10: Novo misturador em posição de trabalho.

Na Figura 3.10 pode-se, ainda, observar o aspecto geral deste misturador em posição de trabalho. De notar que a ligação entre o misturador e o queimador é

efectuada por um tubo, em poliamida, com cerca de 1,5 m de extensão para assegurar uma perfeita homogeneização da mistura.

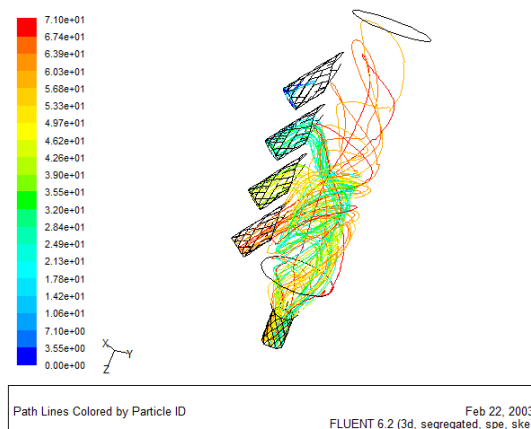


Figura 3.11: Conceito do novo misturador e simulação de escoamento.

Postos de utilização

A alimentação do sistema não ficaria completa sem os postos de utilização e centrais de distribuição de gases a eles associadas, respectivamente, modelos PdG 50-8-3 e ML1 240-10-50 da Alphagaz, que se podem observar nas Figuras 3.12 e 3.13.



Figura 3.12: Postos de utilização Alphagaz PdG 50-8-3.



Figura 3.13: Módulos Alphagaz ML1 240-10-50 de distribuição de argon e metano com válvula pneumática de corte ao hidrogénio.

De notar que esta instalação foi montada especificamente para este trabalho e que todos estes equipamentos tiveram de ser adquiridos, da mesma forma que teve de ser construída uma zona para montagem das garrafas e de instalação das respectivas centrais de distribuição de gases (Figura 3.14).



Figura 3.14: Garrafas de gases para a mistura combustível, no exterior do edifício.

Dopagem

Para efectuar o estudo das componentes azotadas foi necessário simular a existência de espécies deste tipo na mistura combustível, o que se efectuou através da utilização de dopagem da mistura combustível.

Procede-se à obtenção da mistura combustível através da diluição do argon dopado em argon puro e, quase simultaneamente, misturando o metano e o oxigénio. Desta forma, os caudais adicionados à mistura são definidos previamente para que se obtenha determinada composição da mistura e, ainda,

tenham ordem de grandeza semelhante, o que implica a utilização de controladores de árgon com gamas de funcionamento idênticas.

As espécies utilizadas para a dopagem da mistura combustível foram a amónia e o monóxido de azoto, com concentrações de 2000 ppmv com resto em árgon, em garrafa B50 fornecida pela Ar Líquido. As garrafas utilizadas faziam-se acompanhar dos respectivos certificados de calibração.

Utilizou-se uma linha aquecida Winkler para a alimentação da espécie dopada até ao misturador, conforme se pode observar pela Figura 3.15, com o propósito de reduzir a adsorção da espécie azotada, principalmente no caso da amónia.



Figura 3.15: Linha aquecida de abastecimento de árgon dopado para a mistura combustível.

Em ensaios de parametrização, verificou-se que a amónia capturada no trem de amostragem se encontrava em concentrações inferiores às esperadas. A dopagem efectuada na mistura combustível foi, então, estudada de forma a assegurar que a quantidade de NH_3 pretendida para o ensaio fosse, de facto, alimentada à chama. Este estudo debruçou-se sobre o fenómeno de adsorção que ocorre no tubo de alimentação da mistura com NH_3 .

Foram consideradas 4 condições diferentes de abastecimento da mistura dopada, descritas no Quadro 3.3 (página ao lado).

Verificou-se, então, que a passagem de amónia nos tubos de alimentação implicava uma perda, no início de funcionamento, que desaparecia com o aumento cumulativo de amónia adsorvida. Este fenómeno necessita que cerca de 60 L de mistura dopada passe pelos tubos de forma a saturar a capacidade destes em adsorver amónia.

Quadro 3.3 – Descrição das condições dos ensaios para estudo da adsorção da amónia.

Componentes	Ensaio			
	PR 03	PR 04	PR 05	PR 06
Tubo de silicone (0,1 m)	✓	✓		
Tubo de poliamida (0,4 m)	✓			
Tubo de poliamida (1,5 m)			✓	✓
Linha aquecida Winkler (120 °C, 54 W/m, 2 m)		✓	✓	✓
Válvula de agulha	✓	✓		
Controlador de caudal			✓	✓
Queimador				✓
Sonda de quartzo				✓

Verificou-se, também, que a estabilização do sistema sem aquecimento da linha implicava uma adsorção residual de amónia da ordem dos 12% (Figura 3.16). Com a utilização da linha aquecida, os valores de adsorção de amónia baixam significativamente, chegando mesmo a valores que se aproximam de zero. A série PR 06 é a que representa condições de funcionamento mais semelhantes às utilizadas nos restantes ensaios e apresenta uma estabilização a 978 ppm (1,8% de adsorção em relação ao valor analítico de $995,9 \pm 43,6$ ppmv).

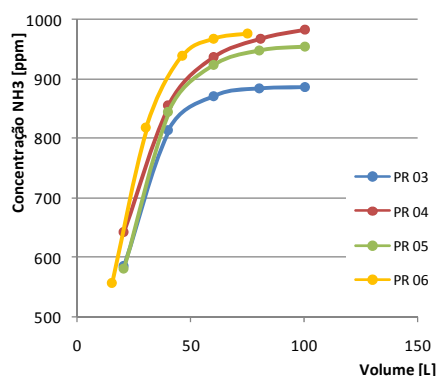


Figura 3.16: Adsorção da amónia na linha de alimentação em função do volume alimentado.

3.1.2 Linha de amostragem

Na impossibilidade de utilizar métodos ópticos para a realização deste trabalho, foram utilizados alguns dos métodos intrusivos mencionados no Capítulo II, ou seja, a composição dos gases foi determinada através de analisadores (NO), cromatografia em fase gasosa (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 ,

C_3H_8 , C_4H_8 e C_4H_{10}), eléctrodos específicos (NH_3 e HCN) e controlo de massa (H_2O), com o Ar a permitir o fecho do balanço.

Sonda de quartzo

A amostragem é efectuada através da utilização de uma sonda de quartzo arrefecida por água em contra-corrente. Esta sonda tem uma ponta cónica com um orifício de 0,1 mm de diâmetro que expande para um diâmetro de 0,5 mm em 1 mm.

A passagem dos gases pelo cone provoca uma expansão dos gases que tem como principal efeito o “congelamento” de algumas reacções, de forma a obter, no escoamento amostrado, espécies químicas que, de outra forma, poderiam não ser detectadas.

Esta sonda encontra-se fixa acima do ponto central do queimador. As diferentes distâncias axiais, em relação ao queimador, são obtidas por via da utilização de um parafuso micrométrico existente no suporte do queimador, que permite a todo o conjunto ter um movimento axial calibrado com 0,1 mm de passo.

Na Figura 3.17 pode-se observar a utilização da sonda de quartzo acima do queimador, durante a realização de testes de combustão.



Figura 3.17: Utilização da sonda de quartzo durante a realização de testes de combustão.

Trem de amostragem

Os gases de combustão, produzidos na combustão de metano, contêm um teor de vapor de água de cerca de 19% em volume (com atmosfera normal e condições estequiométricas) que, após passagem pela sonda de quartzo e respectivo arrefecimento, condensa. Desta forma, verificou-se ser indispensável

contabilizar essa quantidade de água. Foi, então, incluído na linha dos gases um borbulhador para recolha do condensado dos gases de combustão.



Figura 3.18: Trem de amostragem em banho de gelo, durante um ensaio.

O trem de amostragem é constituído por cinco borbulhadores, montados em série, em banho de gelo (Figura 3.18). O primeiro tem como objectivo recolher o condensado dos gases, o segundo e terceiro contêm soluções de retenção para amónia e cianetos, o quarto borbulhador encontra-se vazio e é utilizado como ratoeira de líquidos, para o caso de haver passagem de fluxo do borbulhador anterior. O quinto e último borbulhador contém cerca de 20 g de sílica gel para assegurar que os gases se encontram efectivamente secos antes de serem admitidos ao analisador e ao saco de amostragem. As soluções de retenção utilizadas no segundo e terceiro borbulhadores são, respectivamente, H_2SO_4 0,1N e NaOH 0,1N e têm um volume, aproximado, de 25 mL.



Figura 3.19: Vista geral da linha de amostragem.

A linha de amostragem (Figura 3.19, na página anterior) funciona em leve depressão (cerca de -50 mbar relativos) devido à utilização de uma bomba de vácuo que assegura um caudal de cerca de 0,5 L.min⁻¹. Este caudal é controlado através de um contador de gases aferido.

Análises de NH₃ e HCN

As análises destas duas espécies foram efectuadas através dos métodos potenciométricos respectivos, conforme descrito na secção 2.3.1.

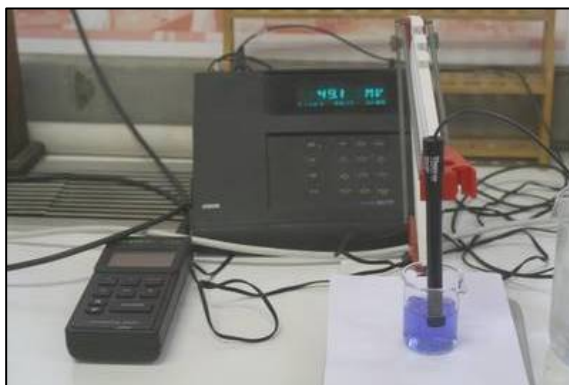


Figura 3.20 – Potenciómetro e eléctrodo selectivo de amónia.

Para estas análises, em solução aquosa, foram utilizados eléctrodos selectivos da marca Orion, modelos 95-12 para o NH₃ e 94-06 para o CN⁻. O potenciómetro utilizado é, também, da marca Orion, modelo 920A+ pH/ISE Meter. Na Figura 3.20 pode-se observar o potenciómetro e o eléctrodo selectivo de amónia, durante a execução de uma análise.

Eléctrodo selectivo de amónia

Considerando a descrição de funcionamento deste eléctrodo, já efectuada na secção Método Potenciométrico para esta análise (Capítulo II), a amónia que se difunde através da membrana dissolve-se na solução interna de enchimento e reage, em pequena quantidade, de forma reversível com a água da solução interna, de acordo com R3.1:



A relação entre o ião amónio, o ião hidróxido e a amónia é dada pela Eq. 3.3a:

$$[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{NH}_3] = \text{Constante} \quad \text{Eq. 3.3a}$$

No entanto, como o cloreto de amónio existente na solução interna de enchimento se encontra com concentração suficientemente elevada, de tal forma que se pode considerar a concentração de ião amónio como fixa, então a Eq. 3.3a assume a relação apresentada Eq. 3.3b:

$$[OH] = [NH_3] \cdot \text{Constante} \quad \text{Eq. 3.3b}$$

A Equação de Nernst (Eq. 3.4) determina o potencial de um eléctrodo, relativamente ao potencial de referência. No entanto, a 25 °C e não existindo um ião oxidante, simplifica-se para Eq. 3.5:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\gamma_{Red}}{\gamma_{Ox}} \quad \text{Eq. 3.4}$$

$$E = E^0 - 0.0591 \cdot \log [OH] \quad \text{Eq. 3.5}$$

onde,

E , potencial eléctrico medido no eléctrodo, em V;

E^0 , potencial do eléctrodo de referência, em V;

R , constante universal dos gases, em J.K⁻¹.mol⁻¹;

T , temperatura, em K;

n , número de electrões transferidos na semi-reacção;

F , constante de Faraday, em C.mol⁻¹;

γ_{Red} , coeficiente de actividade da espécie redutora, em unidades consistentes; e

γ_{Ox} , coeficiente de actividade da espécie oxidante, em unidades consistentes.

Como a concentração do ião hidróxido é proporcional à concentração de amónia, a resposta do eléctrodo a este composto é também Nernsteniana (Eq. 3.6):

$$E = E^0 - 0.0591 \cdot \log [NH_3] \quad \text{Eq. 3.6}$$

O potencial de referência é parcialmente determinado pelo elemento interno de referência, que responde à concentração de cloreto na solução interna de enchimento.

Quando a amónia é dissolvida em água reage com o ião hidrogénio (H_3O^+) para formar o ião amónio (NH_4^+), conforme R3.2:



A quantidade relativa de amónia e ião amónio é determinada pelo pH da solução, como se pode verificar pela Figura 3.21. Em solução ácida, o ião H_3O^+ encontra-se facilmente disponível e, virtualmente, toda a amónia é convertida em ião amónio. Quando o pH da solução é idêntico a cerca de 9,3, metade da amónia encontra-se sob a forma de ião amónio.

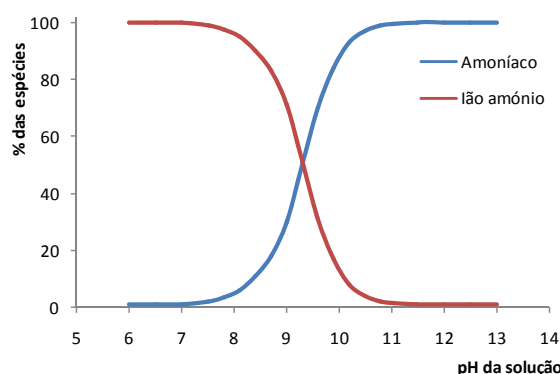


Figura 3.21 – Percentagem de amónia e ião amónio em função do pH.

O eléctrodo de amónia é sensível à pressão parcial da amónia dissolvida na solução e esta pressão parcial relaciona-se com a concentração de amónia, na solução, através da Lei de Henry (Eq. 3.7):

$$K_b = \frac{[NH_3]_{aq}}{P_{NH_3}} = 56 \text{ mol} / L \text{ (1 atm e } 25^\circ C) \quad \text{Eq. 3.7}$$

A denominada Constante de Henry (K_b) pode variar com a temperatura e com a quantidade de espécies dissolvidas. Para manter esse valor constante, os padrões e as amostras devem encontrar-se à mesma temperatura e ter a mesma quantidade de espécies dissolvidas, o que se consegue obter utilizando um ajustador de força iónica (ISA) e de pH.

No Quadro 3.4 encontram-se resumidas as especificações para o eléctrodo selectivo de amónia. Este eléctrodo apresenta um bom tempo de resposta, com 95% de resposta em tempo idêntico ou inferior a um minuto, para concentrações de NH_3 acima de 4×10^{-6} M. Para concentrações inferiores, o tempo de resposta pode chegar aos 5 minutos. Neste caso pode ocorrer absorção de NH_3 pelo ar ambiente, originando erros de leitura.

Quadro 3.4 – Especificações do eléctrodo selectivo de amónia.

Gama	Mínimo	Máximo
Concentração [ppm]	0,01	17.000
pH	11	-
Temperatura [°C]	0	50
Dimensão da amostra [mL]*	2,5	-
Reprodutibilidade	$\pm 2\%$	

* Num copo de 30 mL.

Eléctrodo selectivo de cianeto

O eléctrodo selectivo de cianeto é constituído por uma membrana de estado sólido constituída por uma mistura de compostos de prata inorgânicos ligados ao corpo do eléctrodo em *epoxy*. Quando a membrana se encontra em contacto com uma solução de cianetos, os iões prata dissolvem-se a partir da superfície da membrana. Outros iões prata existentes na membrana deslocam-se para a superfície para substituir os iões dissolvidos, provocando uma diferença de potencial que depende da concentração de cianetos na solução. Este potencial é medido relativamente a um potencial de referência constante, que neste caso é definido por um eléctrodo de referência de junção dupla, também, da marca Orion, modelo 90-02. O potencial, assim medido, corresponde à quantidade de ião cianeto existente na solução, dado pela Equação de Nernst (Eq. 3.4), que, neste caso, assume a forma da Eq. 3.8:

$$E = E^0 - 0.0591 \cdot \log [A] \quad \text{Eq. 3.8}$$

onde,

A , actividade do ião cianeto.

A concentração do ião cianeto em solução, é dada pela actividade ou concentração efectiva. A actividade do ião está relacionada com a sua concentração e com o coeficiente de actividade iónica segundo a Eq. 3.9:

$$A = \gamma \cdot C \quad \text{Eq. 3.9}$$

onde,

γ , coeficiente de actividade iónica; e

C , concentração do ião cianeto.

Os coeficientes de actividade iónica são muito dependentes da força iónica total, que se define na Eq. 3.10:

$$\text{Força iónica} = 1/2 \left(\sum C_j Z_j^2 \right) \quad \text{Eq. 3.10}$$

onde,

C_j , concentração do ião j ; e

Z_j , carga do ião j .

Caso a força iónica do meio seja elevada e constante relativamente à concentração do ião, o coeficiente de actividade é constante e a actividade iónica é directamente proporcional à concentração.

Para que isto aconteça, deve-se adicionar um ajustador de força iónica (ISA) quer aos padrões, quer às amostras. Para este eléctrodo, o fabricante recomenda a utilização de uma solução aquosa de NaOH concentrada como ISA.

No Quadro 3.5 encontram-se resumidas as especificações para o eléctrodo selectivo de cianeto. Este eléctrodo apresenta um bom tempo de resposta, com 99% de resposta em tempo idêntico ou inferior a um minuto, para concentrações de CN^- acima de 10^{-5} M. Para concentrações inferiores, o tempo de resposta pode chegar aos 5 minutos.

Quadro 3.5 – Especificações do eléctrodo selectivo de cianeto.

Gama	Mínimo	Máximo
Concentração [ppm]	0,2	260
pH	10	-
Temperatura [°C]	0	80
Dimensão da amostra [mL]*	3	-
Tempo de vida [h]	100	1.000
Reprodutibilidade	$\pm 2\%$	

* Num copo de 50 mL.

Como a membrana do eléctrodo se dissolve pela utilização com o ião cianeto, o tempo de vida do eléctrodo é afectado, de forma significativa, pela exposição a níveis elevados de cianetos. Desta forma, medições de concentrações superiores a 10^{-3} M apenas deverão ser efectuadas ocasionalmente.

Analizador

Neste trabalho, a monitorização das espécies químicas presentes nos gases de combustão (CO , CO_2 , O_2 , NO_x) foi efectuada através da passagem dos gases por um analisador da marca Testo, modelo 350 (Figura 3.22). Apresentam-se no Quadro 3.6 as gamas e parâmetros de funcionamento disponíveis no analisador.



Figura 3.22 – Analisador Testo 350 e respectiva sonda de amostragem.

Quadro 3.6 – Gamas e parâmetros medidos pelo Testo 350.

Espécie	Gama	Limites	Precisão
O_2	0 ~ 21%	-	$\pm 0,2\%$
CO	0 ~ 10.000 ppm	< 400 ppm	± 20 ppm
		400 ~ 2.000 ppm	$\pm 5\%$ v.m.*
		> 2.000 ppm	$\pm 10\%$ v.m.*
NO	0 ~ 3.000 ppm	< 100 ppm	± 5 ppm
		100 ~ 2.000 ppm	$\pm 5\%$ v.m.*
		> 2.000 ppm	$\pm 10\%$ v.m.*
NO_2	0 ~ 500 ppm	< 200 ppm	± 10 ppm
		> 200 ppm	$\pm 5\%$ v.m.*

* valor medido.

Existem diversos métodos de detecção em função da espécie química a medir; no entanto, o analisador Testo 350 utiliza o método de detecção por célula electroquímica e foi utilizado para oxigénio, monóxido de carbono, monóxido de azoto e dióxido de azoto.

Método de detecção por célula electroquímica

O gás que entra no detector sofre uma reacção electroquímica que provoca uma alteração na resposta do sensor, directamente, proporcional à concentração de gás presente na amostra. Estes sensores são, normalmente, concebidos para minimizar os efeitos de interferentes, produzindo leituras, tão específicas quanto possível, para o gás a medir.

O gás é admitido no sensor através de uma barreira de difusão externa que se revela porosa a substâncias gasosas e não-porosa a substâncias líquidas. Muitos destes detectores incluem uma barreira de difusão capilar para limitar e controlar a quantidade de gás que é admitida ao sensor.

O eléctrodo sensor é concebido para catalisar uma reacção específica para detecção e, dependendo do sensor, a substância a medir pode ser reduzida ou oxidada à superfície do eléctrodo. Esta reacção leva a que o potencial do eléctrodo aumente ou diminua relativamente ao eléctrodo de contagem.



Figura 3.23 – Principais componentes de um detector electroquímico típico (Henderson, 2005).

Os filamentos do eléctrodo receptor estabelecem a ligação entre os eléctrodos e os pinos exteriores do detector e a alimentação é fornecida pelo equipamento principal, que, também, interpreta os dados do sensor. Estes componentes podem ser observados no esquema da Figura 3.23 (página anterior).

Este tipo de detector é estável, duradouro e requer muito pouca energia e tem uma resolução, dependendo do sensor e dos contaminantes, inferior ou igual a $\pm 0,1$ ppmv.

Os detectores mais simples utilizam, apenas, um sistema de dois eléctrodos, onde o potencial eléctrico é comparado, directamente, com o sensor de contagem. Nos detectores de três eléctrodos, o que é realmente medido é a diferença entre o eléctrodo sensor e o eléctrodo de referência. Como o eléctrodo de referência se encontra isolado de toda e qualquer reacção, mantém um potencial constante. Desta forma, estas células conseguem, ainda, apresentar leituras concordantes numa gama alargada de concentrações. Esta consistência permite que os detectores electroquímicos apresentem uma linearidade excepcional.

Cromatógrafo

Os gases resultantes do processo de combustão foram recolhidos para análise *off-line* por cromatografia em fase gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo Agilent HP GC6890 (Figura 3.24, na página ao lado) adaptado para análise simultânea dos vários compostos químicos formados durante a combustão. Este cromatógrafo encontra-se equipado com uma válvula de amostragem de 6 vias, duas colunas de enchimento (Molecular Sieves 5A e Porapak Q) e dois detectores com controlo electrónico de pressão (Detector de Ionização de Chama – FID – e Detector de Condutividade Térmica – TCD). A primeira coluna permite determinar hidrogénio, óxidos de carbono (CO e CO₂), azoto e metano, enquanto que a segunda coluna é utilizada para a determinação de hidrocarbonetos constituídos por 2 a 5 átomos de carbono (C_nH_m). A existência de uma válvula selectora entre as duas colunas permite alternar a coluna onde o gás está a ser analisado.

O árgon é determinado por diferença para o total, podendo, no entanto, incluir algumas outras espécies em quantidades vestigiais, que não são detectadas por nenhuma das colunas mencionadas.

O método utilizado foi criado especificamente para este trabalho com duração de cerca de 35 minutos, o que permite analisar todas as espécies no TCD e os hidrocarbonetos, com tempos de retenção inferiores a 35 minutos, no FID, ou seja, até 4 átomos de carbono. A duração deste método é cerca de metade da utilizada em outros métodos que tenham por objectivo determinar hidrocarbonetos mais pesados, mas com o consequente dispêndio adicional de árgon e hidrogénio.



Figura 3.24 – Cromatógrafo Agilent HP GC6890.

A análise de uma amostra gasosa proveniente de um ensaio de combustão inicia-se com a recolha da mesma num saco com válvula integrada. A amostra deverá ter de 5 a 10 L e, assim, assegurar a repetibilidade da análise. A injeção do gás no cromatógrafo é efectuada por compressão manual durante cerca de 60 s. A duração da injeção assegura a purga do sistema para remoção de ar ou qualquer outro gás.

A amostra passa pelas colunas, alternando entre as duas conforme definido pelo método seleccionado, produzindo no fim um cromatograma e uma tabela de composição da mistura gasosa, em base seca.

A análise de cada amostra foi efectuada em duplicado, utilizando-se a média dos valores obtidos nas duas análises e considerando para aceitação das amostras uma variação de 15%.

3.2 Medição de temperatura

Nesta instalação, a temperatura é determinada por um termopar do tipo R, com Pt/Pt Rh(10%). Este tipo de termopar necessita de uma instalação específica para soldar os dois componentes. Estes componentes deverão ser soldados topo a topo, apesar dos seus 26 μm de diâmetro, como se pode observar pela Figura 2.13 (página 72).

O Instituto Superior Técnico, no Departamento de Mecânica, tem uma instalação para este fim (Figura 3.25, na página ao lado) à qual disponibilizou acesso para se poder proceder à soldadura dos termopares.

A bancada utilizada é composta por um microscópio, com vista à adequada visualização das extremidades dos fios componentes e por uma fonte de alimentação eléctrica, regulável, que permite soldar os dois fios componentes

através da passagem de corrente eléctrica. Inicialmente, deve-se aumentar a corrente que passa no circuito, até se determinar o ponto onde os fios componentes poderão começar a ser consumidos.



Figura 3.25 – Bancada para soldadura de termopares capilares, no IST.

O processo requer bastante atenção e minúcia, no entanto, após um período de habituação torna-se mais fácil, principalmente, devido quer à prática em posicionar as extremidades, quer ao conhecimento dos materiais e respectiva energia suficiente para a soldadura topo a topo.

Para utilização dos termopares na instalação e durante os ensaios foi necessário fazer um suporte que estivesse fixo relativamente à chama, no centro do queimador e um pouco acima deste (Figura 3.26).



Figura 3.26 – Montagem do termopar na instalação de bancada (a fixação do termopar permite deslocamento radial em relação ao queimador).

Desta forma, com o grau de liberdade longitudinal que o suporte do queimador possui, foi possível variar a distância axial do termopar em relação ao queimador e, conseqüentemente, à frente de chama.

No entanto, devido à elevada temperatura das chamas com argon e sem possibilidade de diluição, a temperatura não pôde ser medida e teve de ser determinada, como se explica adiante.

3.3 Ensaios

Foram realizados ensaios experimentais que tiveram como principal objectivo a validação da aplicabilidade dos modelos numéricos propostos, o unidimensional e o tridimensional. Não foi pretensão deste trabalho ser exaustivo com a quantidade de ensaios experimentais efectuados, pois a variação dos parâmetros, que se consideram mais significativos, e que a seguir se descrevem, permitiu a construção de uma matriz de ensaios com 125 variações.

Com base nos cálculos efectuados para os controladores de caudal, foram definidas algumas composições de chama, onde se variou a razão de equivalência da mistura combustível e a adição de dopagem na linha do inerte.

Para a variação do parâmetro razão de equivalência foram utilizadas 5 relações entre a quantidade de combustível e a do comburente na mistura combustível. A razão mencionada variou de 0,8 a 1,2, com passos intermédios de 0,1.

O estudo do efeito da dopagem foi efectuado através da presença ou ausência de agentes dopantes. O monóxido de azoto e a amónia foram os agentes dopantes considerados, através da utilização de duas misturas de calibração, uma para cada agente, com 2000 ppmv de agente dopante para um resto em argon. Esta mistura de calibração permitiu, com a sua variação, criar condições de dopagem com 500 e 1000 ppmv para cada um dos agentes dopantes. Estas quantidades de agente dopante são concordantes com as quantidades utilizadas por outros investigadores (Hayhurst & Hutchinson, 1996; e Shen *et al*, 2004). Nos ensaios em que não foi utilizado qualquer um dos agentes dopantes, os ensaios foram considerados como “branco” para as condições impostas permitindo, assim, um total de 5 condições de dopagem.

A utilização destes agentes dopantes permite, para o caso do monóxido de azoto, simular uma situação de requeima dos gases de combustão e, para o caso da amónia, permite identificar a produção de NO proveniente da injeção da mesma.

A dopagem foi efectuada através da substituição parcial do argon por uma mistura de argon com 2000 ppmv de NO ou de NH₃. A concentração da dopagem na mistura é definida através da relação entre o argon dopado e o

árgon puro. A utilização de dopagem com estas espécies permite introduzir perturbações em diferentes pontos do mecanismo de reacção e, assim, monitorizar a influência dessas mesmas espécies na produção das espécies controladas. Desta forma foi possível definir 25 chamas diferentes, que se apresentam no Quadro 3.7.

Quadro 3.7: Definição das chamas utilizadas para a variação da razão de equivalência e efeito da dopagem da chama.

Ensaio	Denominação	CH ₄ [L.min ⁻¹]	ϕ	Dopagem [ppmv]
# 26	06 BR		0,8	-
# 25	11 BR		0,9	-
# 22	16 BR		1,0	-
# 27	21 BR		1,1	-
# 28	26 BR		1,2	-
# 33	06 NO 500		0,8	500 NO
# 32	11 NO 500		0,9	500 NO
# 35	16 NO 500		1,0	500 NO
# 30	21 NO 500		1,1	500 NO
# 31	26 NO 500		1,2	500 NO
# 49	06 NO 1000	1,3	0,8	1000 NO
# 50	11 NO 1000		0,9	1000 NO
# 51	16 NO 1000		1,0	1000 NO
# 52	21 NO 1000		1,1	1000 NO
# 53	26 NO 1000		1,2	1000 NO
# 37	06 NH ₃ 500		0,8	500 NH ₃
# 38	11 NH ₃ 500		0,9	500 NH ₃
# 39	16 NH ₃ 500		1,0	500 NH ₃
# 40	21 NH ₃ 500		1,1	500 NH ₃
# 41	26 NH ₃ 500		1,2	500 NH ₃
# 44	06 NH ₃ 1000		0,8	1000 NH ₃
# 45	11 NH ₃ 1000		0,9	1000 NH ₃
# 46	16 NH ₃ 1000		1,0	1000 NH ₃
# 47	21 NH ₃ 1000		1,1	1000 NH ₃
# 48	26 NH ₃ 1000		1,2	1000 NH ₃

Condições: $P = 2,96 \text{ atm}$; $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Todas as chamas foram estudadas para 5 posições diferentes da sonda de amostragem, resultando em 125 ensaios distintos para efeitos de tratamento analítico das amostras. Cada uma das posições correspondeu a uma distância axial à boca do queimador que foram definidas através do afastamento

consecutivo de 5 mm relativamente à primeira cota (10 mm) ao longo da parte positiva da projecção do eixo longitudinal ao queimador.

A utilização de diferentes cotas apresenta a possibilidade de correspondência directa entre a distância axial ao queimador e o tempo de residência das espécies químicas na chama. As cotas utilizadas correspondem, aproximadamente, a tempos de residência que variam de 0,5 a 2,5 ms. A denominação utilizada para cada um dos ensaios com diferentes cotas é a definida na 2ª coluna do Quadro 3.7 (na página anterior) seguida do termo N1 a N5 (por exemplo, 06_NO_1000_N4), representando este termo, respectivamente, a cota mais afastada (30 mm) e a mais próxima do queimador (10 mm).

As cotas consideradas para amostragem dos gases de combustão são as adequadas para que o modelo numérico descreva o comportamento das chamas na zona experimentalmente mais estável, isto é acima dos 10 mm. Apesar desta zona ser estável em termos experimentais, em termos de modelo matemático chegar à concordância entre valores obtidos por medição e por cálculo é difícil e só após se ter conseguido uma boa correspondência entre as medições e o modelo cinético na zona estável das curvas é que se poderá avançar para locais onde há grandes variações de perfis de velocidade e concentrações.

Considerando os ensaios necessários para criar as rotinas indispensáveis à recolha e aplicação dos diferentes métodos analíticos, bem como os ensaios definidos no já mencionado Quadro 3.7, foram efectuados cerca de 200 ensaios.

Desta forma, pode-se considerar que os ensaios experimentais asseguram a extensão das gamas pretendidas para os parâmetros considerados, nomeadamente, a variação da razão de equivalência e a adição de dopagem. Em cada cota da chama foram medidos parâmetros relativos à composição dos gases e foram utilizadas ferramentas de cálculo que permitiram determinar a temperatura adiabática da chama, bem como a velocidade média do escoamento. Estes resultados são apresentados adiante nas secções 3.4.2 e 3.4.3, respectivamente.

3.4 Resultados

Os resultados apresentados nesta secção pretendem, principalmente, permitir a validação do modelo numérico e são apresentados considerando 3 outras secções distintas que abordam, respectivamente, o estudo da oxidação do combustível, o estudo relativo à utilização de dopagens com espécies azotadas e os parâmetros físicos, onde se incluem a temperatura e a velocidade dos gases.

3.4.1 Oxidação do metano

Foram consideradas, primeiramente, as principais espécies químicas resultantes do processo de combustão do metano e que não incluem azoto, como os monóxido e dióxido de carbono, o oxigénio, o hidrogénio e alguns hidrocarbonetos. Estes foram, ocasionalmente, separados em metano e um conjunto de outros hidrocarbonetos (C_nH_m), onde se incluem os alcanos e alcenos até C_4 ⁸.

A comparação dos resultados, quanto às espécies mencionadas, apresenta-se nas Figuras 3.27 a 3.32 (página seguinte), respectivamente para CO_2 , CO , O_2 , H_2 , CH_4 e C_nH_m . De notar que, quanto aos hidrocarbonetos, os resultados não são conclusivos para representar o comportamento da produção destas espécies, em parte devido às baixas concentrações detectadas, podendo ser necessário proceder a mais ensaios de repetibilidade, de forma a obter resultados mais consistentes.

Nas figuras mencionadas são comparados os resultados médios das cotas em função da razão de equivalência (R.E.), para ensaios sem dopagem (BR), ensaios com dopagem de 500 ppmv de NO (500 NO), 1000 ppmv de NO (1000 NO), 500 ppmv de NH_3 (500 NH_3) e 1000 ppmv de NH_3 (1000 NH_3).

Nas Figuras 3.33 a 3.38 (página 119), apresentadas abaixo, são comparados os resultados das diferentes cotas consideradas ($N1$, $N2$, $N3$, $N4$ e $N5$) em função da razão de equivalência (R.E.), considerando para o efeito a média dos diversos ensaios com e sem dopagem com a mesma razão de equivalência e na mesma cota.

Actualmente, este tipo de queimadores não é utilizado para estudar a produção das espécies presentes em maior quantidade nos gases de combustão, como o vapor de água, o dióxido de carbono, o monóxido de carbono ou o oxigénio. Os teores destes compostos nos gases de combustão podem ser calculados com alguma facilidade, o que acontece numa abordagem mais académica. Desta forma, os resultados obtidos experimentalmente foram comparados com as estimativas do programa Gaseq de Morley (2005). Esta aplicação calcula a composição de equilíbrio a determinada temperatura baseado na minimização da energia livre de Gibbs.

⁸ C_n – moléculas de hidrocarbonetos compostas por n átomos de carbono.

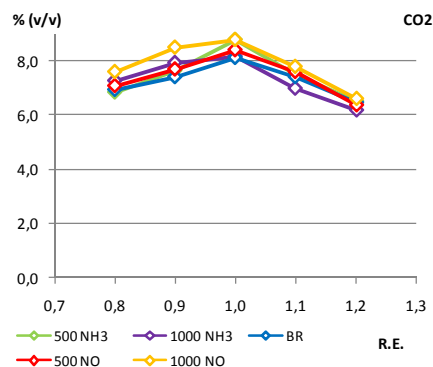


Figura 3.27: Produção de CO₂ (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.

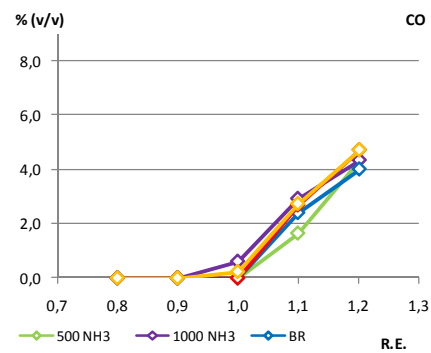


Figura 3.28: Produção de CO (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.

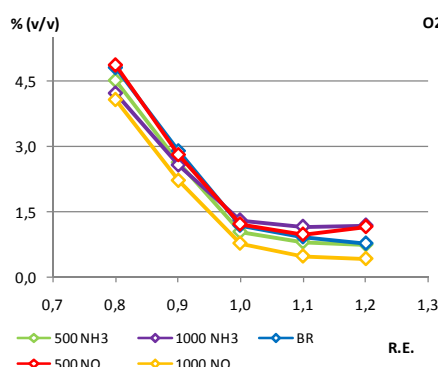


Figura 3.29: Produção de O₂ (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.

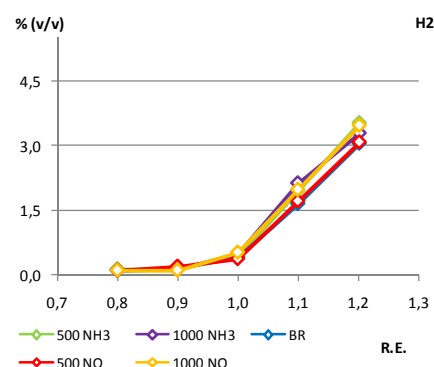


Figura 3.30: Produção de H₂ (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.

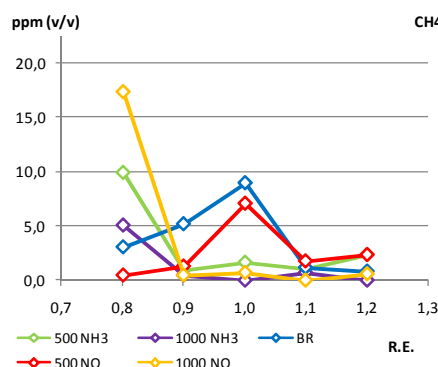


Figura 3.31: Produção de CH₄ (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.

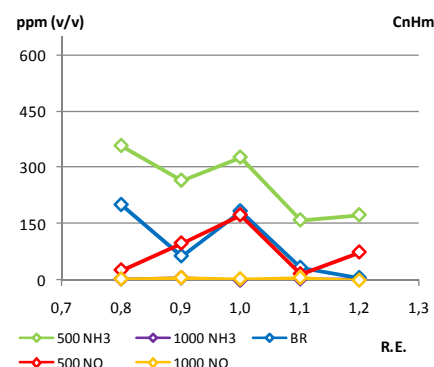


Figura 3.32: Produção de C_nH_m (média de todas as cotas), para as diferentes razões de equivalência e dopagens.

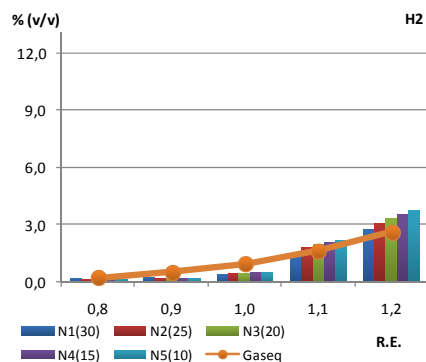


Figura 3.33: Produção de H_2 , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.

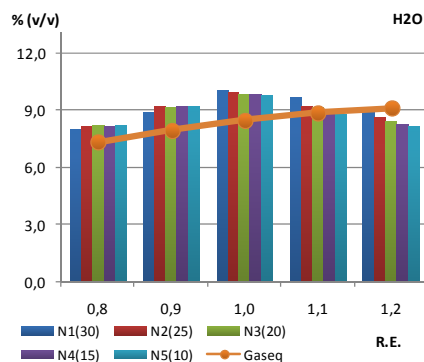


Figura 3.34: Produção de H_2O , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.

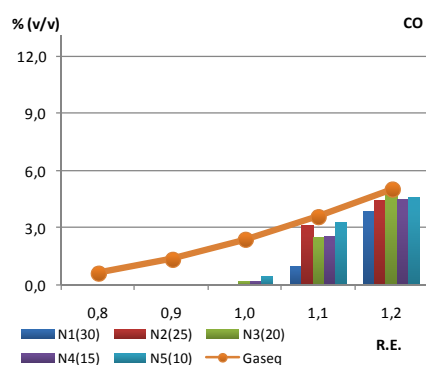


Figura 3.35: Produção de CO , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.

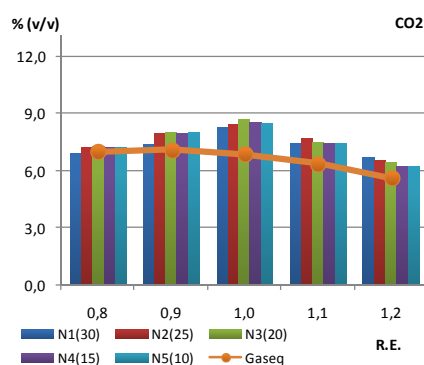


Figura 3.36: Produção de CO_2 , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.

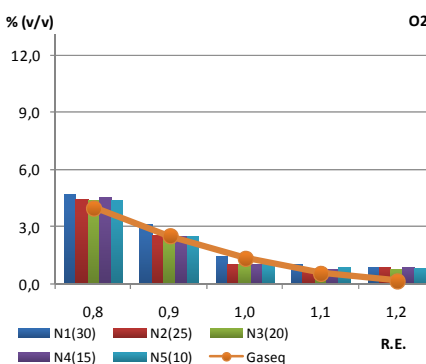


Figura 3.37: Produção de O_2 , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.

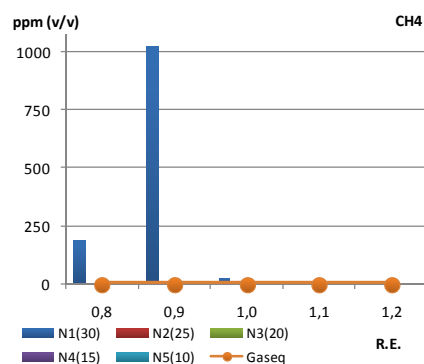


Figura 3.38: Produção de CH_4 , em diferentes cotas, para diferentes razões de equivalência em chamas com e sem dopagem e comparação com o programa Gaseq.

Quanto ao hidrogénio e à água (Figuras 3.33 e 3.34), verifica-se que a diminuição do oxigénio (Figura 3.37), com o aumento da razão de equivalência, aumenta a produção destas duas espécies. A concordância destas duas espécies entre os resultados experimentais e a abordagem teórica é bastante boa para o hidrogénio e é aproximada, com a mesma tendência, para a água.

Para os casos das concentrações do monóxido e do dióxido de carbono a situação é um pouco diferente. Verifica-se, nas chamas ricas em combustível, que o comportamento destas espécies é concordante entre si, visto que a diminuição de O_2 (Figura 3.37) conduz, também, a um aumento da concentração de CO em detrimento da produção de CO_2 (Figuras 3.35 e 3.36).

No entanto, nas chamas mais pobres, as concentrações de CO apresentam diferenças entre o Gaseq e os resultados experimentais, ou seja, o CO apresenta concentrações nulas nos casos em que a oxidação do metano se dá com excesso de oxigénio, promovendo a oxidação do CO em CO_2 , ao contrário dos resultados propostos pelo programa (Figura 3.35), que apresenta valores baixos mas consistentes com a tendência existente nas chamas ricas em combustível.

Tal como já foi mencionado no início desta secção, os resultados relativos aos hidrocarbonetos não são conclusivos, sendo necessário fazer mais ensaios que permitam dar maior consistência aos resultados obtidos. No entanto, a existência de algum metano inqueimado (Figura 3.38) pode estar relacionado com a ausência de CO (Figura 3.35), considerando que existe carbono que não produz CO_2 .

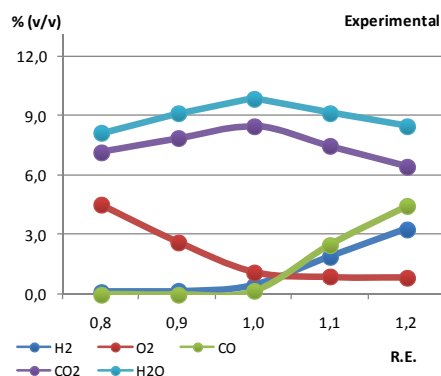


Figura 3.39: Comportamento dos principais produtos da oxidação do metano em função da razão de equivalência – Resultados experimentais.

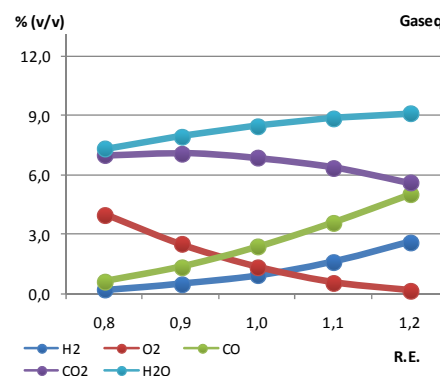


Figura 3.40: Comportamento dos principais produtos da oxidação do metano em função da razão de equivalência – Estimativa do Gaseq.

Nas Figuras 3.39 e 3.40 pode-se observar a evolução do comportamento das principais espécies resultantes da oxidação do metano. Foram efectuadas médias entre as diferentes cotas e as diferentes condições de dopagem. Exceptuando a

água, as restantes espécies apresentam uma boa concordância com os valores estimados. A água apresenta uma tendência concordante mas é subestimada pelo programa Gaseq.

Espécies azotadas

Devido aos métodos utilizados para quantificação de algumas espécies azotadas, verificou-se existir bastante dificuldade na obtenção de resultados consistentes, principalmente para as espécies CN e NO₂, devido à ordem de grandeza dos valores analíticos.

Entendeu-se, então, embora no âmbito de poder validar o trabalho numérico, estudar o comportamento das espécies azotadas em função da razão de equivalência, da distância ao queimador e da quantidade e espécie utilizada na dopagem. As espécies medidas foram o NO, o NO₂, o NH₃, o CN e o N₂. Para complemento da análise às espécies mencionadas, atribuiu-se a designação TFN à soma das fracções das espécies azotadas poluentes, que são todas com excepção do N₂.

Para descrever os resultados experimentais, no que respeita às espécies azotadas, recorreu-se ao agrupamento dos resultados por efeitos. Desta forma, entendeu-se como mais relevantes a influência da variação da razão de equivalência e da dopagem quer em espécie quer em quantidade.

NO

A produção de NO apresenta um comportamento directamente proporcional à quantidade de dopagem utilizada (Figuras 3.41 a 3.44) mas, para dopagens mais elevadas, a dopagem de NO promove mais NO na chama que a dopagem NH₃ (Figuras 3.43 e 3.44, na página seguinte).

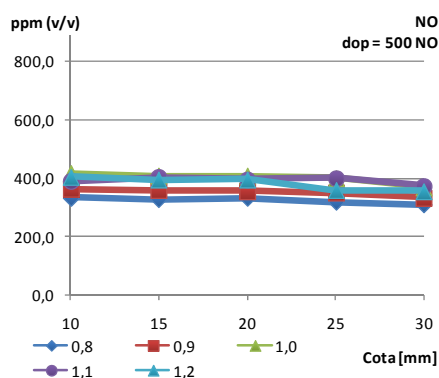


Figura 3.41: Produção de NO, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NO.

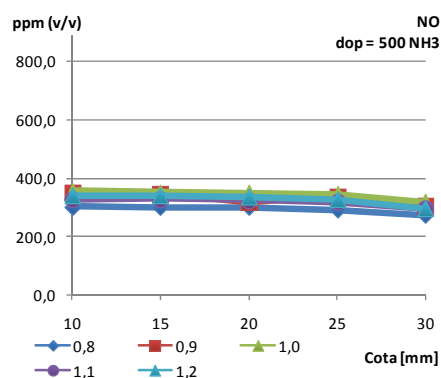


Figura 3.42: Produção de NO, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NH₃.

Quando se comparam os resultados, depois de retirado o efeito da quantidade da dopagem, verifica-se que o NO não apresenta variações significativas em função da espécie dopada ou da razão de equivalência, embora tenha tendência para diminuir nas cotas a maior distância do queimador (Figuras 3.45 e 3.46). Esta tendência é mais significativa para as dopagens de 1000 ppmv e nas cotas mais elevadas (Figuras 3.43 e 3.44).

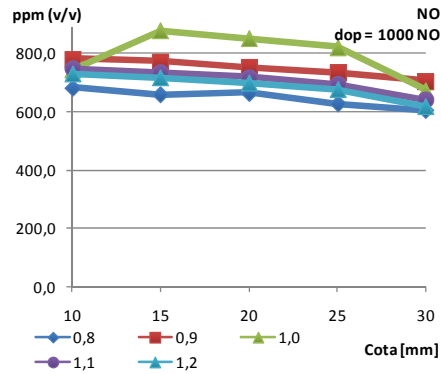


Figura 3.43: Produção de NO, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NO.

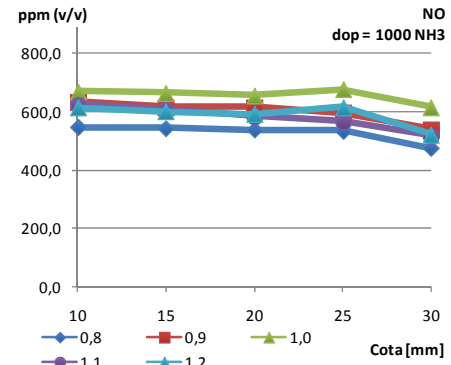


Figura 3.44: Produção de NO, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NH₃.

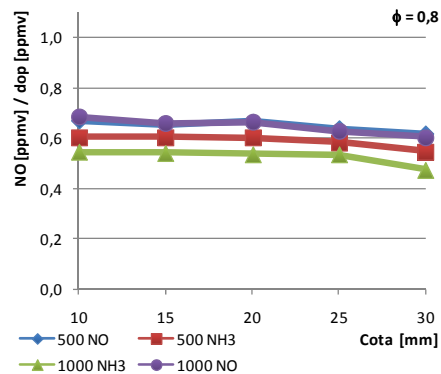


Figura 3.45: NO produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 0,8$.

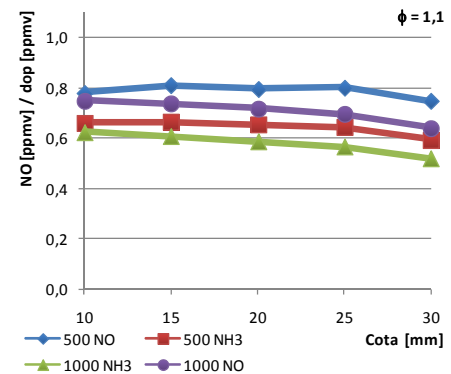


Figura 3.46: NO produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 1,1$.

NO₂

O NO₂ apresenta um comportamento com tendências muito evidentes. Verifica-se uma diminuição em função do aumento da razão de equivalência, que se pode observar em todas as figuras relativas a esta espécie.

A formação de NO_2 , também, diminui com o aumento da distância ao queimador, principalmente para razões de equivalência pobres em combustível (Figuras 3.47 a 3.51). Outro resultado verificado é a maior formação de NO_2 com dopagem de NO em relação à dopagem com NH_3 (Figura 3.51). Na mesma figura, verifica-se que a formação de NO_2 aumenta com o aumento da quantidade dopada.

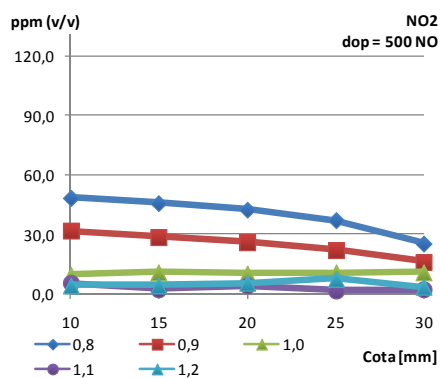


Figura 3.47: Produção de NO_2 , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NO.

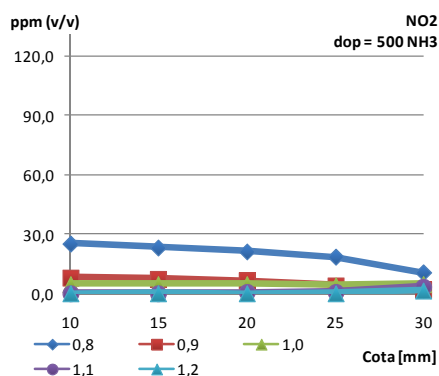


Figura 3.48: Produção de NO_2 , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NH_3 .

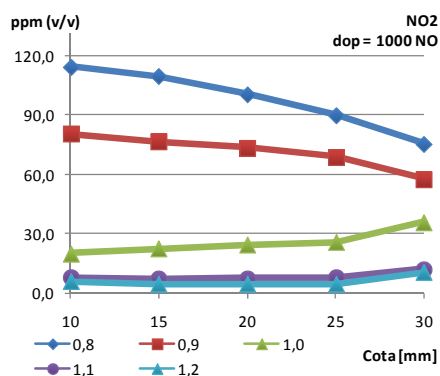


Figura 3.49: Produção de NO_2 , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NO.

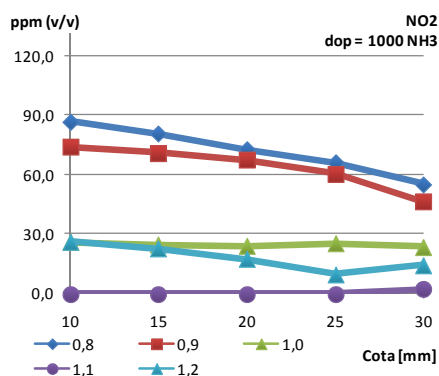


Figura 3.50: Produção de NO_2 , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NH_3 .

O comportamento observado na Figura 3.51, com razão de equivalência de 0,8, desaparece na combustão estequiométrica, dando lugar a um comportamento mais constante, como se pode observar na Figura 3.52, com razão de equivalência de 1,1.

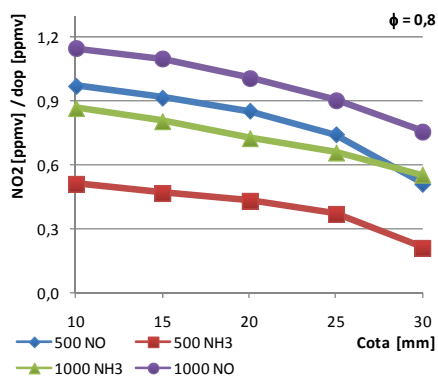


Figura 3.51: NO_2 produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 0,8$.

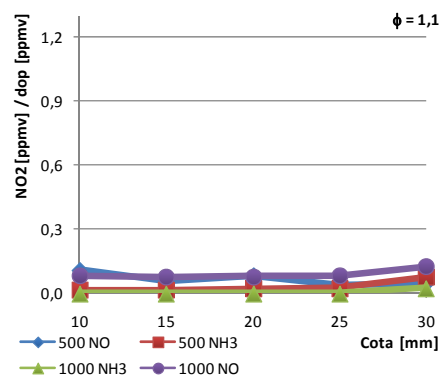


Figura 3.52: NO_2 produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 1,1$.

NH_3

A produção de NH_3 aumenta em função da razão de equivalência (Figuras 3.53 a 3.56). Este fenómeno é mais significativo na dopagem com NH_3 que na dopagem com NO . A distância ao queimador revela uma menor produção de NH_3 , principalmente nas menores dopagens (Figuras 3.53 e 3.54).

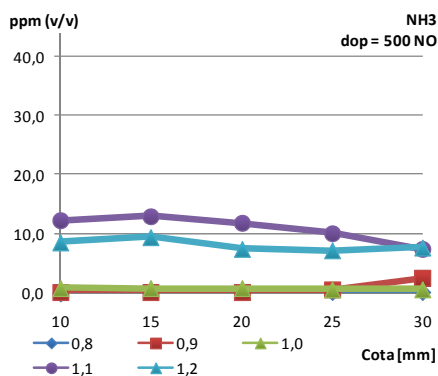


Figura 3.53: Produção de NH_3 , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NO .

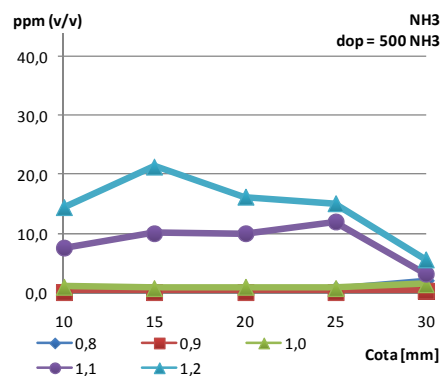


Figura 3.54: Produção de NH_3 , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NH_3 .

A espécie dopada, também, apresenta variações, verificando-se uma maior formação de NH_3 com dopagem de NH_3 do que com dopagem de NO , principalmente com razões de equivalência superiores à estequiometria, repetindo o comportamento do NO_2 em relação ao aumento da quantidade dopada.

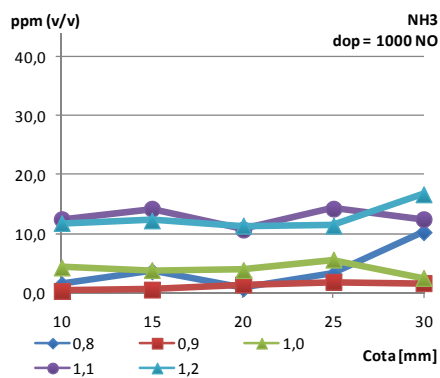


Figura 3.55: Produção de NH_3 , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NO.

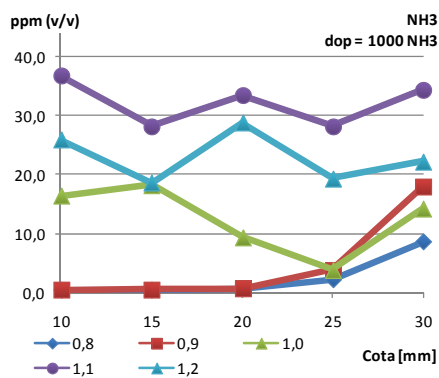


Figura 3.56: Produção de NH_3 , nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NH_3 .

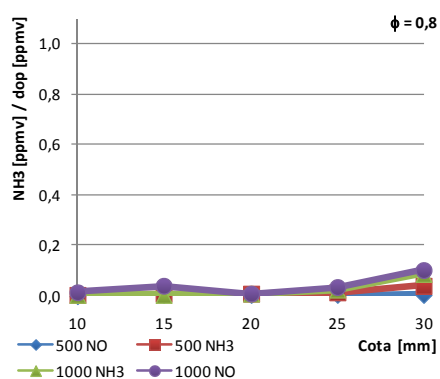


Figura 3.57: NH_3 produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 0,8$.

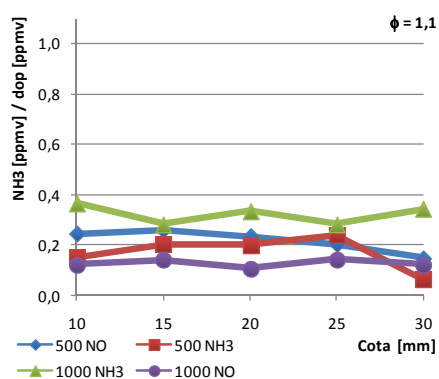


Figura 3.58: NH_3 produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 1,1$.

CN

A dopagem de NH_3 produz mais CN do que a dopagem com NO (Figuras 3.59 e 3.60). As razões de equivalência mais elevadas, também, apresentam maior produção de NH_3 . A quantidade dopada também se verifica relevante na produção de NH_3 , visto que a produção desta espécie é superior nos ensaios com dopagens de 500 ppmv em relação aos ensaios com dopagens de 1000 ppmv.

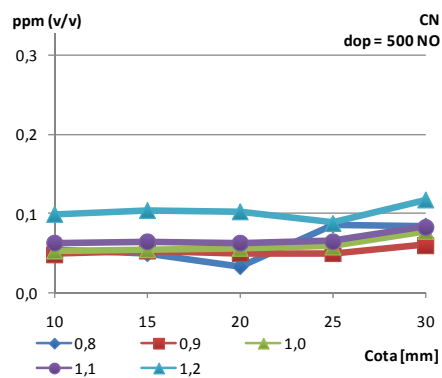


Figura 3.59: Produção de CN, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NO.

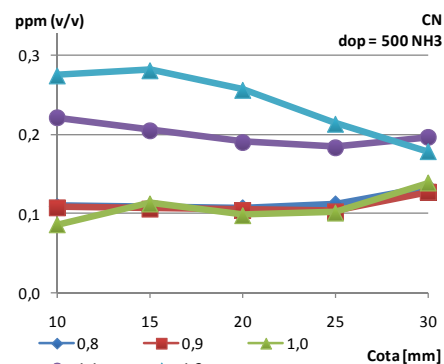


Figura 3.60: Produção de CN, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 500 ppmv de NH₃.

TFN

Tal como mencionado anteriormente, o TFN é definido como a soma das frações das espécies poluentes com átomos de azoto. Embora esta grandeza aumente com quantidade absoluta de dopagem, também se verifica que diminui com a distância ao queimador (Figuras 3.63 e 3.64). A dopagem com NO produz mais TFN que a dopagem com NH₃ (Figuras 3.61 a 3.64). O aumento da razão de equivalência produz menos TFN, embora só se verifique com dopagens acima de 500 ppmv (Figuras 3.63 e 3.64).

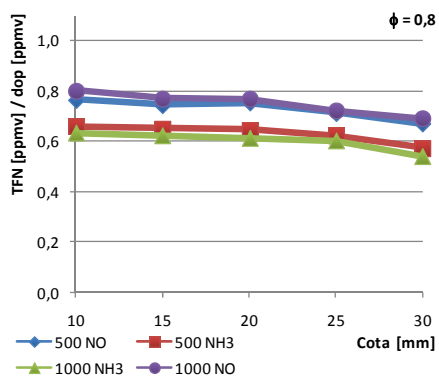


Figura 3.61: TFN produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 0,8$.

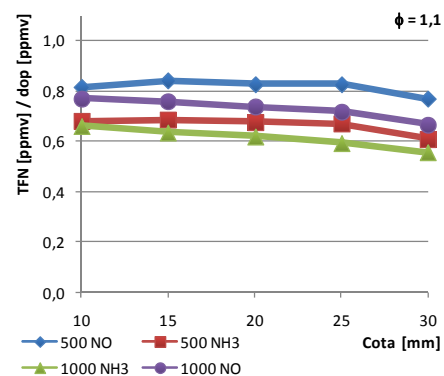


Figura 3.62: TFN produzido por unidade de dopagem, nas diferentes cotas, para as diferentes dopagens com $\phi = 1,1$.

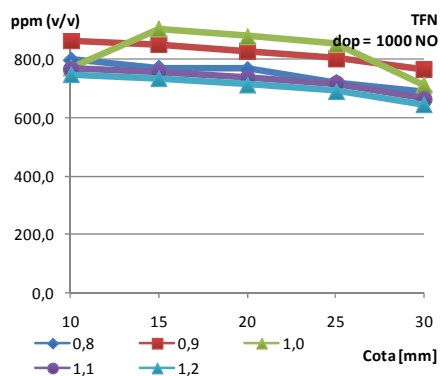


Figura 3.63: Produção de TFN, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NO.

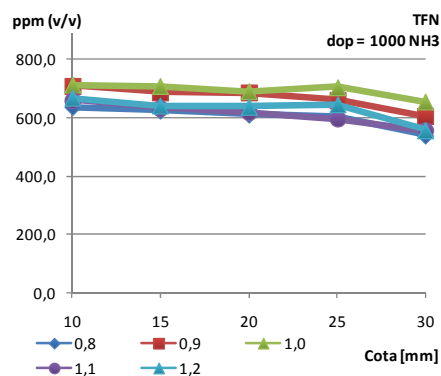


Figura 3.64: Produção de TFN, nas diferentes cotas, para as diferentes razões de equivalência em chamas com dopagem de 1000 ppmv de NH₃.

3.4.2 Temperatura

A medição de temperatura numa chama com árgon, levanta um problema que não se coloca em chamas de azoto. O calor específico do árgon é bastante inferior ao do azoto e, como tal, a energia necessária para aumentar a temperatura do árgon é bastante inferior à necessária para aumentar a temperatura do mesmo volume de azoto. As diferenças relativas a esta propriedade física aumentam em função da temperatura, como se pode observar na Figura 3.65.

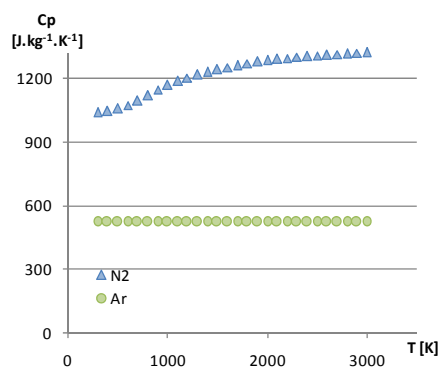


Figura 3.65: Perfis de calor específico a pressão constante, em função da temperatura, das espécies árgon e azoto.

Considerando que, nas chamas estudadas, o árgon substituiu o azoto com as mesmas proporções volumétricas e sendo o árgon o componente da mistura combustível que se encontra em maior quantidade, pode-se concluir que a

temperatura de uma chama com árgon deverá ser, sempre, significativamente mais elevada.

Esta situação levantou um problema que foi a utilização dos termopares do tipo R, Pt-Pt/Rh(10%). Estes termopares têm como limite de temperatura, na tabela de equivalência, no sistema de aquisição de dados, entre a diferença de potencial e a temperatura que a gera, 2033,15 K, que seria suficiente para medir a temperatura em chamas com azoto, mas que se encontra muito abaixo da temperatura das chamas com árgon.



Figura 3.66: Termopar Pt-Pt/Rh(10%) fundido por excesso de temperatura.

A tentativa de medição de temperatura, com este tipo de termopar, em chamas com árgon tem como consequência a fusão do termopar, que, neste caso, e por via da sua dimensão extremamente reduzida, é imediata (Figura 3.66). Como se pode observar no Quadro 2.10 (página 71), existem outros termopares para temperaturas mais elevadas, porém, não se encontravam disponíveis.

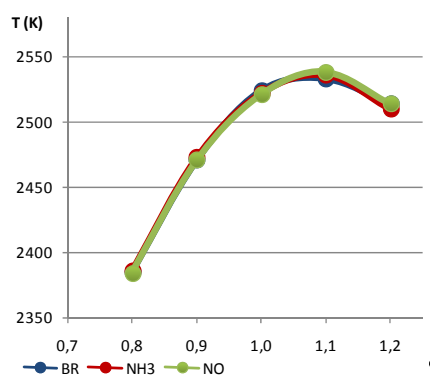


Figura 3.67: Perfis de temperatura em função da razão de equivalência para todos os tipos de dopagem utilizados nas chamas ensaiadas.

Assim, foi necessário utilizar outro processo para estimar a temperatura da chama. A impossibilidade de utilizar os termopares para medição de temperatura conduziu à utilização do programa Gaseq (Morley, 2005) para estimar a temperatura adiabática de chama para todos os ensaios realizados. Desta forma não foi possível obter resultados em função da distância axial ao queimador. Mais uma vez, pode-se observar pela Figura 3.67 (página ao lado) que as diferenças, também na temperatura, entre os diferentes tipos de dopagem, bem como a ausência desta, são praticamente inexistentes.

3.4.3 Velocidade

A velocidade dos gases de combustão foi calculada assumindo um escoamento tipo pistão segundo a Eq. 3.11 (Cabrita, 1981), onde a pressão é considerada idêntica na alimentação e na saída dos gases:

$$v_{gc} = Q_{mix} \frac{T_{adb}}{T_{amb}} \cdot \frac{4\rho}{\pi \cdot D_q^2} \quad \text{Eq. 3.11}$$

onde,

v_{gc} , velocidade dos gases de combustão, em m.s^{-1} ;

Q_{mix} , caudal volúmico da mistura combustível, em $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$;

T_{adb} , temperatura de chama adiabática, em K;

T_{amb} , temperatura da mistura combustível, em K;

ρ , factor de compressibilidade; e

D_q , diâmetro do queimador, em m.

O factor de compressibilidade, ρ , é o parâmetro que calcula a expansão de volume dos gases na combustão, por via da variação da composição, e é calculado através da Eq. 3.12.

$$\rho = \frac{n^\circ \text{ moles produtos}}{n^\circ \text{ moles reagentes}} \quad \text{Eq. 3.12}$$

Os valores de velocidade dos gases de combustão, para as chamas definidas no Quadro 3.7 (página 115), são apresentadas no Quadro 3.8. As velocidades para as chamas com dopagem foram consideradas idênticas às velocidades para as chamas sem dopagem, isto porque o NO e o NH_3 substituem idêntica

quantidade de árgon e, principalmente, nunca ultrapassam 0,1% (v/v) do total da mistura combustível.

Quadro 3.8: Dados relativos às chamas utilizadas neste trabalho.

Ensaio	Chama	Q_{mix}	ϕ	T_{adb}	T_{amb}	ρ	v
		[L.min ⁻¹]		[K]			[m.s ⁻¹]
#26	06 BR	16,759	0,802	2385,0	295,8	1,014	6,59
#25	11 BR	14,939	0,905	2471,0	295,6	1,018	6,12
#22	16 BR	13,501	1,004	2524,0	295,4	1,020	5,66
#27	21 BR	12,556	1,103	2533,0	296,0	1,043	5,39
#28	26 BR	11,594	1,197	2514,0	296,4	1,057	5,00

Condições: $P = 2,96 \text{ atm}$; $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Apesar da soma das áreas de 127 agulhas com $\varnothing = 1,2 \text{ mm}$ (Figura 3.4, na página 90) permitir obter um diâmetro hidráulico de 13,51 mm, a área do queimador considerada para os valores apresentados no Quadro 3.8 foi calculada com recurso à utilização da área da boca do queimador, com $\varnothing = 21 \text{ mm}$, devido à existência de espaços não obstruídos entre as agulhas que preenchem a boca do queimador.

3.4.4 Incertezas e propagação.

Quando as variáveis são resultados de medições experimentais, contêm incertezas provenientes das limitações de medição. As incertezas das medições experimentais apresentam relevância individual mas é, principalmente, no conhecimento das consequências da propagação dessas incertezas, numa variável dependente, que reside a sua maior relevância.

Quadro 3.9: Incertezas relativas às principais espécies químicas, para as diferentes razões de equivalência estudadas.

	Razão de equivalência				
	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
H ₂ O	1,5%	1,6%	1,7%	2,9%	2,9%
O ₂	8,2%	8,9%	18,8%	30,3%	36,7%
H ₂	17,1%	12,5%	17,0%	10,0%	6,9%
CO ₂	4,6%	5,6%	4,2%	3,4%	3,1%
CO	-	-	-	18,0%	7,7%

No Anexo C apresenta-se um estudo relativo às incertezas e propagação das mesmas e no Quadro 3.9 apresentam-se, em síntese, as incertezas relativas às principais espécies químicas, para as diferentes razões de equivalência.

Capítulo IV

4 Estudo numérico

Para representar um sistema de combustão, com toda a sua complexidade, é necessário o recurso a um mecanismo reaccional que inclua uma componente cinética e uma componente termodinâmica, montadas sobre uma matriz referente à descrição de um escoamento tridimensional. Esse mecanismo deverá simular adequadamente as distribuições intermédias e finais das espécies resultantes do processo de combustão, bem como os perfis de temperatura e velocidade. O mecanismo deverá ser sensível à dependência da composição da mistura combustível e do seu caudal.

Este trabalho foi realizado em duas partes numéricas distintas e para as quais se utilizaram, respectivamente, as aplicações Chemkin v3.7.1 (Kee *et al.*, 2003), através do seu módulo Premix (Kee *et al.*, 2003), e Fluent v6.2.16. Na primeira fase pretendeu-se encontrar um mecanismo cinético reduzido que apresentasse resultados próximos dos mecanismos detalhados e, na segunda fase, pretendeu-se aplicar esse mecanismo à modelação de um escoamento de fluidos com morfologia tridimensional, onde se poderia estudar a distribuição espacial de todos os parâmetros estudados inicialmente.

Embora a maioria dos sistemas de combustão apresentem chamas turbulentas, é frequente utilizar chamas laminares de pré-mistura para estudar a cinética química de um processo de combustão. Este tipo de chama é, efectivamente, unidimensional e consegue ser bastante estável, o que pode permitir medições experimentais detalhadas de perfis de espécies químicas, temperatura ou velocidade do escoamento. Desta forma, a possibilidade de simular processos de transporte e de cinética química nestas chamas é muito importante para a interpretação de ensaios de combustão e da compreensão do processo de combustão.

A configuração de chama considerada neste trabalho é a propagação de uma chama não confinada. Este tipo de chama é utilizado para determinar a velocidade de chama característica da mistura gasosa à pressão e temperatura específicos à saída do queimador.

Apesar da reduzida área de parede para transferência de calor por convecção e da baixa luminosidade da chama para transferência de calor por radiação, as perdas de calor por condução e convecção são calculadas automaticamente pelo modelo de energia e o modelo para as perdas por radiação é discutido adiante (página 207). A temperatura é calculada através da equação de energia e a velocidade de chama depende, em parte, do transporte de calor e, como tal, a predição da distribuição da temperatura é uma parte integrante do cálculo da velocidade de chama.

As duas aplicações (Chemkin e Fluent), de uma forma geral, assumem uma abordagem semelhante, embora a concretizem de forma distinta. Existe a definição de um domínio computacional onde o programa procederá aos cálculos e ao utilizador compete definir esse domínio bem como as suas condições de fronteira (por vezes nem todas) e, ainda, gerir alguns parâmetros relacionados com o desenvolvimento dos cálculos.

Esses parâmetros não influenciam o resultado, mas apenas a rapidez/eficiência com que uma solução é obtida. Na definição do domínio, podem-se considerar as dimensões, bem como a cinética química a utilizar. Relativamente às condições de fronteira, entre as várias definições que se podem personalizar, encontram-se a composição da mistura, o caudal e a temperatura ou perfis de temperatura. Quanto ao desenvolvimento dos cálculos, podem-se considerar a estimativa inicial, os critérios de convergência, a reticulação do domínio, entre outros.

4.1 Estudo do mecanismo

Na primeira fase foi utilizada a aplicação Chemkin. A utilização desta aplicação permitiu definir e validar um mecanismo reduzido, que se designou POA, e que se apresenta adiante (página 140).

Para o estudo deste mecanismo reduzido foram efectuados diversos estudos prévios ao sistema de cálculo. É fundamental assegurar a independência dos resultados relativamente a alguns parâmetros, como a malha computacional, a estimativa inicial e a base de dados termodinâmica.

4.1.1 Funcionamento da aplicação

A interacção com a aplicação pode ser efectuada a três níveis distintos, através de outros tantos ficheiros: a base de dados termodinâmica (*therm.dat*), o mecanismo cinético (*chem.inp*) propriamente dito, e as definições do sistema (*premix.inp*), de onde se destacam as espécies químicas utilizadas como reagentes, o perfil de temperaturas e o caudal de alimentação.

Relativamente à base de dados termodinâmica, o formato dos dados é compatível com o método regressivo usado na base de dados de termodinâmica do programa de Equilíbrio Químico para Aplicações da NASA, criado por Gordon & McBride (1976). Os dados termodinâmicos estão armazenados como ajustes polinomiais ao calor específico, à entalpia e à entropia. Existem 7 coeficientes para cada uma das duas gamas de temperatura (gama alta e gama baixa) que substituindo em Eq. 4.1, 4.2 e 4.3 permitem obter, em função da temperatura, respectivamente o calor específico, a entalpia e a entropia.

$$\frac{C_p}{R} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4 \quad \text{Eq. 4.1}$$

$$\frac{H^0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} \cdot T + \frac{a_3}{3} \cdot T^2 + \frac{a_4}{4} \cdot T^3 + \frac{a_5}{5} \cdot T^4 + \frac{a_6}{T} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$\frac{S^0}{R} = a_1 \cdot \ln T + a_2 \cdot T + \frac{a_3}{2} \cdot T^2 + \frac{a_4}{3} \cdot T^3 + \frac{a_5}{4} \cdot T^4 + a_7 \quad \text{Eq. 4.3}$$

Desta forma, cada espécie tem um total de 14 coeficientes. Adicionalmente aos coeficientes, a base de dados disponibiliza o nome da espécie química, a sua constituição química e as gamas de temperatura a que se aplica o ajuste. Como o ajuste é feito a duas gamas de temperatura é necessário defini-las. Existe uma gama baixa de temperatura e uma gama alta. Desta forma, a base de dados apresenta 3 valores de temperatura, o limite inferior da gama baixa, o limite superior da gama alta e o valor de transição entre as duas gamas. Na Figura 4.1 apresenta-se uma entrada típica da base de dados de termodinâmica, onde se pode observar que as gamas de funcionamento se encontram entre os 200 K e os 3500 K, com a transição entre a gama baixa e alta a situar-se nos 1000 K.

H2O	L	8/89H	20	1	G	200.000	3500.000	1000.000	1
3.03399249E+00	2.17691804E-03	-1.64072518E-07	-9.70419870E-11	1.68200992E-14					2
-3.00042971E+04	4.96677010E+00	4.19864056E+00	-2.03643410E-03	6.52040211E-06					3
-5.48797062E-09	1.77197817E-12	-3.02937267E+04	-8.49032208E-01						4

Figura 4.1: Exemplo da definição de uma espécie química (H₂O) na base de dados termodinâmica.

O mecanismo cinético, propriamente dito, contém definições sobre elementos químicos, espécies químicas e reacções químicas. Todos os elementos, bem como todas as espécies químicas deverão ser declarados em zonas próprias, antes de se começar a definir as reacções químicas, como se pode observar pela Figura 4.2 (página seguinte).

```

ELEMENTS
H O C N AR
END

SPECIES
CH4 H2 O2 HCN NH3 C CH CH2 CH2O CH3 C2H6 C2H5 C2H4 C2H3 C2H2 CN CO
CO2 H H2O HCO HNO HO2 N N2 N2O NCO NH NO NO2 O NH2 OH AR
END

REACTIONS
CH4 + OH = CH3 + H2O 1.00E+08 1.60 3120.
H + O2 + M = HO2 + M 3.50E+16 -0.41 -1120.
H2/3.3/ CO/2.0/ CO2/5.0/ H2O/21.0/ O2/0.0/ N2/0.0/

```

Figura 4.2: Excerto de um ficheiro chem.inp.

A velocidade global de formação ou consumo de determinada espécie química é obtida pela resultante das velocidades de formação ou consumo entre todas as reacções em que participa. Por outras palavras, haverá sempre reacções limitantes no processo, quer na formação, quer no consumo de determinada espécie.

As reacções químicas são definidas segundo a equação de Arrhenius modificada (Eq. 4.4), que representa a dependência da taxa de reacção relativamente à temperatura. Segundo Santos (1989), para reacções de radicais e atómicas deve-se utilizar esta equação em substituição da equação de Arrhenius simples.

$$k = A \cdot T^b e^{(-E_a/RT)} \quad \text{Eq. 4.4}$$

onde,

k , taxa da reacção, em $\text{m}^{3(n-1)}.\text{mol}^{(1-n)}.\text{s}^{-1}$, onde n representa a ordem da reacção;

A , constante, em $\text{m}^{3(n-1)}.\text{mol}^{(1-n)}.\text{s}^{-1}$, onde n representa a ordem da reacção;

T , temperatura, em K;

b , expoente da temperatura, adimensional;

E_a , energia de activação da reacção química, em $\text{J}.\text{mol}^{-1}$; e

R , constante universal dos gases, em $\text{J}.\text{K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Segundo Laidler (1987), o factor pre-exponencial, A , tem a particularidade de se apresentar com unidades consistentes, de forma a compensar expoentes não-unitários na Eq. 4.5. Desta forma, A assume as unidades $\text{m}^{3(n-1)}.\text{mol}^{(n-1)}.\text{s}^{-1}$

sempre que o cálculo da velocidade de reacção (Eq. 4.5) não é efectuado ou quando os expoentes das concentrações das espécies envolvidas são unitários.

$$v = k \cdot [X]^a \cdot [Y]^b \quad \text{Eq. 4.5}$$

onde,

v , velocidade da reacção, em $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$;

k , taxa de reacção, em $\text{m}^{3(n-1)}.\text{mol}^{(1-n)}.\text{s}^{-1}$;

$[X]$ e $[Y]$, concentração das espécies X e Y , em mol.m^{-3} ; e

a e b , expoentes das concentrações das espécies. A soma dos expoentes define a ordem da reacção: $n = a + b$.

Existem diversas possibilidades de definição de parâmetros adicionais para as reacções químicas definidas nos mecanismos. Uma dessas possibilidades é a existência de um “terceiro” corpo, sempre que é necessária a intervenção de uma espécie não reactiva para que a reacção se desenvolva, como é o caso da oxidação do átomo de hidrogénio para formar HO_2 (Figura 4.2, página anterior).

Na existência de um terceiro corpo, o comando *LOW* significa a constante de velocidade no limite inferior de pressão. Na ausência de outros comandos é utilizada a formulação de Lindemann (1922) para o *fall-off*⁹ da reacção. A utilização do comando *TROE* define a utilização da formulação de Troe (Gilbert *et al.*, 1983) para o *fall-off* e o comando *SRI* utiliza a forma proposta por Steward *et al.*, 1989. As eficiências melhoradas por um terceiro corpo podem depender da espécie química. Desta forma é mencionada a espécie e a eficiência respectiva, separados por uma barra, como se pode observar na Figura 4.2.

O ficheiro de definições do sistema, *premix.inp*, contém informações relativas ao tipo de cálculos que a aplicação deverá proceder, a composição da mistura à entrada e estimativa à saída, o caudal de alimentação, as definições relativas ao domínio computacional, à malha nele contida, etc. Deverá, também, conter informações sobre a pressão e uma estimativa, tão próxima quanto possível, do perfil de temperatura ao longo da chama. No Anexo D pode-se encontrar um exemplo destes ficheiros de definições, para um caso de combustão estequiométrica de metano em ar à pressão atmosférica utilizado neste trabalho.

⁹ Na gama de baixa pressão, a velocidade de uma reacção unimolecular é proporcional à $[M]$ e gama de alta pressão, k assume um valor constante. Na passagem da gama de baixa pressão para a gama de alta pressão, existe uma curva que vai deixando de ser proporcional à $[M]$ para passar a ser constante. A esta curva dá-se o nome de *fall-off curve* (W. Gardiner & J. Troe, 1984).

Os cálculos relativos à propagação de uma chama não confinada não são fáceis e, como tal, quanto melhor for a estimativa inicial dos resultados, maior será a facilidade da aplicação em obter um resultado convergente.

4.1.2 Ensaios prévios

Foram efectuados cálculos preliminares por forma a determinar a dimensão mínima de domínio computacional que garanta a invariância dos resultados. Assim sendo, aumentou-se o diâmetro do domínio até se verificar que, junto à fronteira perpendicular à direcção do escoamento, se estaria a evitar a difusão mássica, principalmente a admissão de massa ao domínio de controle.

Depois da definição de domínio, foram efectuados testes relativos à reticulação da malha. Estes testes incluíram a verificação da independência dos resultados relativamente ao número inicial de nós da malha computacional, podendo, mesmo, começar com o número mínimo e permitir que a aplicação defina iterativamente qual o número suficiente de pontos e a sua distribuição, para a adequada resolução do problema.

Foram também efectuados testes preliminares com o objectivo de assegurar a independência dos resultados relativamente às estimativas iniciais, quer de temperatura, quer da concentração de produtos de reacção. O procedimento foi idêntico para ambas as propriedades. Foi criado um caso típico para o qual se propôs uma estimativa inicial superior aos resultados finais. Posteriormente resolveu-se o mesmo caso, mas com uma estimativa inicial inferior aos valores de convergência. Desta forma, concluiu-se que a aplicação converge para resultados idênticos em ambos os casos.

Os mecanismos estudados foram obtidos através de referências bibliográficas, pesquisas na internet e consulta de especialistas. De entre os diversos mecanismos de referência, que se apresentam no Quadro 4.1, foi efectuado um estudo comparativo com ROM, mecanismo reduzido de Romero (1998), e com POA, mecanismo proposto neste trabalho e definido a partir da página 140. Existem, no entanto, outros mecanismos detalhados, mas que não englobam a oxidação de metano com a química do azoto.

Quadro 4.1: Mecanismos cinéticos de referência.

Mecanismo	Designação	Referência
AA Scheme	AA	Zabetta & Hupa (2006)
GRI-Mech	GRI	Smith <i>et al.</i> (1999)
Konnov	KON	Konnov (2000)
LLNL	LLNL	Hori <i>et al.</i> (1998)
Leeds	LUM	Baulch (2004)
San Diego	SDM	Center for Energy Research (2005)

Para um mesmo caso, *premix.inp*, é possível fazer variar a cinética química, através do ficheiro *chem.inp*, e a base de dados termodinâmica, através do ficheiro *therm.dat*. Desta forma, foi efectuado um estudo comparativo às bases de dados termodinâmicas e aos mecanismos cinéticos.

Dos mecanismos mencionados, alguns não incluem base de dados termodinâmica, como no caso de ROM e POA. Desta forma, considerou-se importante dividir o estudo dos mecanismos em três fases distintas.

Inicialmente verificou-se a aplicabilidade dos mecanismos disponíveis. Este processo permitiu eliminar três dos mecanismos (KON, LLNL e LUM). Estes mecanismos apresentaram diversos erros na sua utilização. Erros que podiam ir desde sintaxe incorrecta (o que se foi verificando quase em todos os mecanismos), incompatibilidades entre a versão da aplicação utilizada e a versão para a qual o mecanismo foi concebido mas, principalmente, por não obterem convergência nos casos que tentavam resolver.

Este problema de divergência não é de todo estranho, visto que estes mecanismos não foram criados com a mesma finalidade, nem com as mesmas condições. Os mecanismos poderão ser criados para corresponderem ao trabalho experimental efectuado em diferentes sistemas de combustão como um Reactor Perfeitamente Misturado (PSR) ou um Reactor com Escoamento em Pistão (PFR). Desta forma, alguns destes mecanismos, poderão não ter sido testados num sistema como o utilizado neste trabalho. Para além dos sistemas de combustão poderem ser diferentes, as proporções entre os principais reagentes também poderão ser diferentes dos utilizados pelos autores dos mecanismos. Qualquer destas situações poderá conduzir à divergência dos resultados. No entanto, verificou-se que os restantes mecanismos são adequados aos testes que se levaram a cabo com ROM e com POA.

A segunda fase de análise dos mecanismos prendeu-se com a utilização das bases de dados de termodinâmica com o ROM. As bases de dados que foram utilizadas, correspondem aos mecanismos AA (idêntica à base de dados de termodinâmica do Chemkin III), GRI e SDM.

Quadro 4.2: Casos utilizados para testes dos mecanismos cinéticos, apenas com metano.

Designação	Composição do gás (L.min ⁻¹)			Fluxo mássico (g.cm ⁻² .s ⁻¹)
	CH ₄	O ₂	N ₂	
CH 01	1,5	4,286	16,220	0,394
CH 06	1,5	3,750	14,193	0,346
CH 11	1,5	3,333	12,616	0,309
CH 16	1,5	3,000	11,355	0,279
CH 21	1,5	2,727	10,322	0,255
CH 26	1,5	2,500	9,462	0,235

Foram definidos alguns casos de combustão de metano com hidrogénio em ar, com diferentes razões de equivalência (de 0,7 a 1,2) e diferentes relações de metano/hidrogénio. O caudal total de combustível foi mantido. Estes casos que também foram posteriormente utilizados para os restantes mecanismos, são apresentados nos Quadros 4.2 (página anterior) e Quadro 4.3.

Quadro 4.3: Casos utilizados para testes dos mecanismos cinéticos, com metano e hidrogénio.

Designação	Composição do gás (L.min ⁻¹)				Fluxo mássico (g.cm ⁻² .s ⁻¹)
	CH ₄	H ₂	O ₂	N ₂	
CH 03	0,75	0,75	2,679	10,138	0,245
CH 08	0,75	0,75	2,344	8,870	0,216
CH 13	0,75	0,75	2,083	7,885	0,192
CH 18	0,75	0,75	1,875	7,096	0,174
CH 23	0,75	0,75	1,705	6,451	0,159
CH 28	0,75	0,75	1,563	5,914	0,146

Nestes testes, devido ao interesse em estudar os resultados dos mecanismos quanto à produção de NO, o efeito da dopagem foi substituído pela utilização de azoto como gás inerte em substituição do argon. Apesar disso, posteriormente, foram realizados ensaios com recurso à adição de azoto, através de dopagem efectuada com NH₃ e NO. Nesta fase de teste aos mecanismos, o estudo da dopagem não era fundamental.

4.1.3 Bases de dados

Quanto ao estudo das bases de dados, utilizou-se sempre o mecanismo ROM (*chem.imp*) e verificou-se que os resultados produzidos não dependem, significativamente, da base de dados de termodinâmica utilizada. Os parâmetros estudados incluíram a temperatura, a velocidade do escoamento e a concentração de 10 espécies químicas (compostos e radicais), onde se podem encontrar o metano, o oxigénio, o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, a água em vapor, adiante designada apenas água, bem como o hidrogénio, o radical hidróxido e o monóxido de azoto.

Nas condições mencionadas, todas as bases de dados têm comportamento idêntico, principalmente no que respeita à temperatura e às espécies químicas, metano, oxigénio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água. No entanto, um olhar mais pormenorizado apresenta algumas diferenças nas restantes espécies químicas, principalmente H₂, OH, NO e na velocidade, que se passam a analisar.

Os vários parâmetros foram comparados, qualitativamente, através da evolução global das diversas séries e, quantitativamente, através do ponto máximo de cada uma das séries. As bases de dados apresentam-se tão semelhantes que este ponto máximo em cada série é obtido, na maioria dos casos, no mesmo ponto do eixo das abcissas.

O parâmetro utilizado para comparar as diferentes bases de dados representa a média quadrática dos desvios (Eq. 4.6). Optou-se pelo cálculo da média quadrática (*root mean square*) em detrimento da média aritmética devido à existência de valores com sinal distinto, conseguindo assim evitar que esses valores se anulem (Dagnelie, 1973). Como o resultado, Y_{RMS} , é um desvio médio, considerou-se mais adequada a base de dados que produziu o menor desvio médio.

$$Y_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i (Y_i)^2} \quad \text{Eq. 4.6}$$

No caso do H_2 , os resultados são todos semelhantes, excepto o caso da utilização de CH_4 com razão de equivalência idêntica a 0,8. Nesta situação, as bases de dados AA e GRI apresentam-se 0,8 % abaixo do valor de referência, enquanto que SDM se encontra 1,6 % acima do valor desse mesmo valor.

No caso de OH, a variação do ponto máximo apresenta-se no Quadro 4.4, onde se pode observar que o maior desvio do valor de referência é obtido por SDM, seguido de GRI. Para este parâmetro os desvios são semelhantes, independentemente da mistura combustível ou da razão de equivalência. Nos quadros apresentados sobre este tema, o desvio negativo significa que o valor se encontra abaixo da referência e, complementarmente, o desvio positivo representa um valor acima do valor de referência. Verifica-se, no entanto, que SDM consegue apresentar valores, significativamente, mais afastados da referência que AA e GRI.

Quadro 4.4: Desvios percentuais relativamente ao valor de referência para OH.

ϕ	0,8		1,0		1,2		Y_{RMS}
	CH_4/H_2	CH_4	CH_4/H_2	CH_4	CH_4/H_2	CH_4	
AA	-3,5	-2,6	-2,3	-2,2	-2,0	-2,3	2,5
GRI	-4,6	-6,3	-4,4	-4,7	-4,5	-4,7	4,9
SDM	7,2	7,0	6,1	6,3	5,9	6,3	6,5

Para NO as diferenças são um pouco inferiores, no entanto, são da mesma ordem de grandeza. A base de dados que mais se afasta do valor de referência continua a ser a SDM, mas neste caso AA também apresenta algumas

discrepâncias. De notar que GRI se apresenta coincidente com a referência, como se pode observar pelo Quadro 4.5.

Quadro 4.5: Desvios percentuais relativamente ao valor de referência para NO.

ϕ	0,8		1,0		1,2		Y_{RMS}
	CH_4/H_2	CH_4	CH_4/H_2	CH_4	CH_4/H_2	CH_4	
AA	2,6	4,0	4,8	4,9	6,7	4,8	4,8
GRI	0,1	0,4	0,3	0,5	0,1	0,7	0,4
SDM	-2,8	-4,8	-5,6	-6,0	-7,8	-6,2	5,7

Quanto ao parâmetro velocidade, SDM continua a ser a base de dados que mais se afasta da referência. No entanto, pode-se observar pelo Quadro 4.6 que AA apresenta um comportamento ligeiramente melhor que GRI, embora este mecanismo continue a apresentar resultados bastante coincidentes com a referência.

Quadro 4.6: Desvios percentuais relativamente ao valor de referência para a velocidade.

ϕ	0,8		1,0		1,2		Y_{RMS}
	CH_4/H_2	CH_4	CH_4/H_2	CH_4	CH_4/H_2	CH_4	
AA	-2	-0,8	-0,7	-0,3	-0,1	0,1	0,9
GRI	-0,6	-2,1	-0,6	-1,3	-0,5	-0,9	1,1
SDM	2,5	2,8	1,3	1,6	0,6	0,7	1,8

Em conclusão, verifica-se que as bases de dados de termodinâmica não apresentam diferenças significativas entre si e considerou-se mais adequado a escolha da base de dados de termodinâmica da aplicação Chemkin (idêntica à base de dados utilizada no mecanismo AA mas com mais espécies não relevantes para este problema), para utilizar com os mecanismos ROM e POA, mantendo os restantes mecanismos com as suas respectivas bases de dados.

4.1.4 Definição do mecanismo

O programa Fluent, aplicação computacional de escoamento de fluidos utilizada neste trabalho, encontra-se limitado à utilização de 100 espécies químicas e 500 reacções, o que inviabiliza a utilização de alguns mecanismos cinéticos detalhados.

Mesmo os mecanismos que não são inviabilizados directamente pelas limitações desta aplicação, têm enormes dificuldades para serem resolvidos, quer ao nível do esforço computacional, quer ao nível do tempo necessário para a sua resolução, principalmente em escoamentos tridimensionais (Marro *et al.*, 1997).

Com base em alguns mecanismos cinéticos de referência, foram efectuados diferentes ensaios no Chemkin, tendo como objectivo avaliar a resposta de ROM, o mecanismo cinético reduzido apresentado por Romero (1998). ROM é baseado no mecanismo detalhado, de 47 espécies e 212 reacções, de Drake & Blint (1991). ROM advém da redução do mecanismo detalhado através do estudo da análise de sensibilidade e da taxa de produção das espécies químicas. Desta forma, Romero (1998) propõe em ROM um mecanismo com 31 espécies químicas e 42 reacções reversíveis.

Condicionantes que se prenderam com a utilização da aplicação Chemkin, não permitiram que fosse feito um estudo semelhante baseado nos modelos detalhados já mencionados. No entanto, foi utilizado o mecanismo-base proposto em ROM.

Visto que ROM utiliza um mecanismo base de 1991, que por sua vez já utiliza parâmetros de Glarborg *et al.* (1986), entendeu-se fazer uma revisão dos parâmetros a utilizar nas reacções do mecanismo reduzido. Desta forma, cada uma das reacções é, adiante, comparada e analisada através da utilização de propostas mais recentes de diversos autores, por forma a construir um novo mecanismo reduzido — POA.

Na globalidade, as reacções propostas em ROM foram mantidas, embora se tenham adicionado 4 reacções (R4.43 a R4.46 – página 158) identificadas com a química da amónia, que não se encontrava contemplada no mecanismo inicial. No entanto, quase todos valores relativos aos parâmetros cinéticos foram alterados relativamente aos propostos inicialmente.

As 4 reacções que foram acrescentadas ao mecanismo, baseiam-se no trabalho de Sullivan *et al.* (2002), onde as principais reacções de destruição da amónia são R4.43 e R4.44 e ocorrem, respectivamente, em 65 e 28 % dos casos. Como resultado destas reacções temos o NH_2 que é destruído através de R4.45 e R4.46, com uma distribuição de 60 e 25 %, respectivamente. Desta forma, estas reacções permitem destruir a amónia da dopagem (ou em sentido inverso, produzi-la em pequenas quantidades) e produzir algum NO.

Reacções e parâmetros de Arrhenius

Todos os parâmetros cinéticos mencionados neste anexo têm unidades compatíveis com a aplicação Chemkin: A [$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$] e E_a [$\text{cal}.\text{mol}^{-1}$]. Os parâmetros seleccionados para POA encontram-se assinalados pela linha sombreada.



Os parâmetros propostos em ROM para R.1 não são concordantes com nenhuma das referências mais recentes. Desta forma, escolheu-se os valores utilizados em GRI (1999), que para além de ser mais recente, concorda com a curva proposta por LUM (1992a), Hewson & Williams (1999), SDM (2005) e AA (2006). Outros autores, como Miller & Bowman (1989), Miller & Melius (1992a) e Glarborg *et al.* (1998), propõem parâmetros que representam uma curva de velocidade de reacção um pouco diferente. De notar, também, que este grupo de investigadores trabalha frequentemente em conjunto, não sendo de estranhar a concordância de resultados. No Quadro 4.7 podem-se observar os parâmetros propostos pelos diversos investigadores.

Quadro 4.7: Parâmetros cinéticos para R.1.

Ref.	A	n	Ea
GRI (1999)	1,00E+08	1,60	3120
Hewson & Williams (1999) Baulch <i>et al.</i> (1992) AA (2006) SDM (2005)	1,56E+07	1,83	2780
Miller & Bowman (1989) Glarborg <i>et al.</i> (1998) Miller & Melius (1992a)	1,60E+06	2,10	2460
ROM (1998)	3,50E+03	3,08	2000



Os parâmetros de ROM provêm de referências mais antigas e que, neste caso particular, não foram possíveis de confirmar. No entanto, mais recentemente, 5 referências apontam para um certo consenso, apenas contestado por Miller & Melius (1992a) e GRI (1999). Estes últimos valores não apresentam confirmações por outros autores.

Quadro 4.8: Parâmetros cinéticos para R.2.

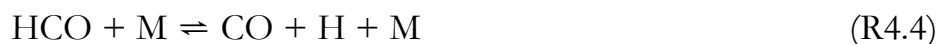
Ref.	A	n	Ea
ROM (1998) Lutz <i>et al.</i> (1988)	6,80E+13	0,00	0
Frenklach <i>et al.</i> (1992) Lindackers <i>et al.</i> (1990) Glarborg <i>et al.</i> (1998) AA (2006) SDM (2005)	8,43E+13	0,00	0
GRI (1999)	5,06E+13	0,00	0
Miller & Melius (1992a)	1,00E+14	0,00	0



A utilização da primeira opção é bastante frequente, sendo utilizada, inclusivamente, por dois dos mecanismos detalhados utilizados neste trabalho. No entanto, SDM prefere utilizar os parâmetros propostos por Rightley & Williams (1997). Optou-se pela primeira proposta, por se verificar uma solução mais consensual e abrangente.

Quadro 4.9: Parâmetros cinéticos para R.3.

Ref.	A	n	Ea
ROM (1998)	3,43E+09	1,18	-447
AA (2006)			
LUM (1992a)			
Miller & Melius (1992a)			
GRI (1999)			
SDM (2005)	3,90E+10	0,89	406
Rightley & Williams (1997)			



A primeira opção encontra-se em todos os mecanismos detalhados utilizados neste trabalho. ROM utiliza os parâmetros de Drake & Blint (1991) que já tinham origem em Glarborg *et al.* (1986).

Quadro 4.10: Parâmetros cinéticos para R.4.

Ref.	A	n	Ea
GRI (1999)	1,86E+17	-1,00	17000
Glarborg <i>et al.</i> (1998)			
AA (2006)			
SDM (2005)			
Lindstedt & Skevis (1997)			
ROM (1998)	1,60E+14	0,00	14700
Drake & Blint (1991)			
Glarborg <i>et al.</i> (1986)			



A primeira opção remonta a 1989 e propõe uma taxa de reacção muito conservadora. GRI propõe parâmetros de proveniência desconhecida e não utilizados fora deste mecanismo. Os outros mecanismos detalhados são suportados por investigadores que trabalharam nos próprios mecanismos, como Glarborg *et al.* (1995a) em relação a AA ou como Rightley & Williams (1997) em relação a SDM. A opção recaiu nesta última proposta, visto que a referência se encontra também citada noutros artigos (Lépinette *et al.*, 2005).

Quadro 4.11: Parâmetros cinéticos para R.5.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989) ROM (1998) Kennedy (1997)	1,50E+07	1,30	-760
AA (2006) Glarborg <i>et al.</i> (1995a)	1,40E+05	1,95	-1347
SDM (2005) Rightley & Williams (1997) Lépinette <i>et al.</i> (2005)	4,40E+06	1,50	-740
GRI (1999)	4,76E+07	1,23	70



Para 2 dos mecanismos detalhados utilizados neste trabalho, a taxa desta reacção não varia em função da temperatura. No entanto, entendeu-se que os parâmetros a utilizar nesta reacção seriam de Glarborg *et al.* (1998), visto que revogam a primeira e a terceira opções. A primeira porque Glarborg *et al.* (1998) utilizaram esses valores actualizando-os para esta nova solução e a terceira porque é idêntica à primeira. GRI apresenta uma curva própria, mas sem fundamentação bibliográfica.

Quadro 4.12: Parâmetros cinéticos para R.6.

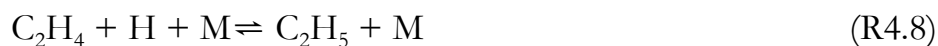
Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989) Miller & Melius (1992a) ROM (1998)	9,03E+16	-1,20	654
GRI (1999)	6,77E+16	-1,18	654
Walter <i>et al.</i> (1990)	9,22E+16	-1,17	636
Glarborg <i>et al.</i> (1998)	2,10E+16	-0,97	620
AA (2006)	3,60E+13	0,00	0
SDM (2005)	1,81E+13	0,00	0



Embora a proposta utilizada pela maioria dos investigadores já remonte a, pelo menos, 1973, continua a ser a mais utilizada. No entanto, tal como na reacção R.6, outros mecanismos utilizam propostas diversas.

Quadro 4.13: Parâmetros cinéticos para R.7.

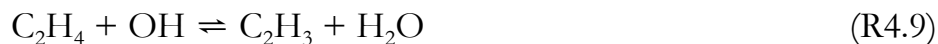
Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989) Glarborg <i>et al.</i> (1998) Miller & Melius (1992a) ROM (1998) SDM (2005) Drake & Blint (1991) Wang & Frenklach (1997) Frenklach <i>et al.</i> (1992)	5,40E+02	3,50	5210
GRI (1999)	1,15E+08	1,90	7530
AA (2006)	1,40E+09	1,50	7411



Considerando que apenas GRI e Glarborg *et al.* (1998) apresentam propostas não concordantes, embora mais recentes, mantém-se a proposta de ROM que também é utilizada em SDM.

Quadro 4.14: Parâmetros cinéticos para R.8.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989) Miller & Melius (1992a) ROM (1998) SDM (2005)	2,21E+13	0,00	2066
GRI (1999)	5,40E+11	0,45	1820
Glarborg <i>et al.</i> (1998)	1,08E+12	0,45	1820



Os parâmetros propostos para esta reacção apresentam tendências bastante díspares. No entanto ROM e Drake & Blint (1991) utilizam valores bastante antigos de Westbrook *et al.* (1982). Apesar de diversos autores concordarem com a segunda proposta do Quadro 4.15, estes valores, também, são referidos há muito tempo. No entanto, existem novas propostas de GRI, SDM, AA e Bhargava & Westmoreland (1998), onde apenas este último não é um mecanismo, mas cujos parâmetros são utilizados em SDM. Os restantes mecanismos não apresentam a proveniência dos parâmetros.

Quadro 4.15: Parâmetros cinéticos para R.9.

Ref.	A	n	Ea
ROM (1998) Drake & Blint (1991)	4,80E+12	0,00	1230
Miller & Bowman (1989)	2,02E+13	0,00	5940

Glarborg <i>et al.</i> (1998) Miller & Melius (1992a) Lindstedt & Skevis (1997)			
GRI (1999)	3,60E+06	2,00	2500
SDM (2005) Bhargava & Westmoreland (1998)	5,53E+05	2,31	2962
AA (2006)	1,20E+14	0,00	6140



Em primeiro lugar, parece importante referir que se verificou grande dificuldade em encontrar referências para esta reacção, visto que existem mais referências para o sentido inverso da reacção que para o sentido directo. No entanto, foi possível encontrar 2 conjuntos de parâmetros distintos. Ambos são recorrentes a outras referências e, como tal, não foi possível recuar até à referência que apresentou os valores originalmente. No entanto, a opção recaiu no afastamento de ROM.

Quadro 4.16: Parâmetros cinéticos para R.10.

Ref.	A	n	Ea
ROM (1998) Drake & Blint (1991)	3,00E+15	0,00	32027
SDM (2005) Petrova & Williams (2006)	1,51E+14	0,10	32700



Os mecanismos de referência utilizam propostas diferentes para a velocidade de reacção de R.11. No entanto, todas as propostas têm um comportamento concordante, à excepção de ROM. O único mecanismo que apresenta referência é o SDM relativamente a Frank *et al.* (1986).

Quadro 4.17: Parâmetros cinéticos para R.11.

Ref.	A	n	Ea
Glarborg <i>et al.</i> (1998) Miller & Melius (1992b) Marinov <i>et al.</i> (1996)	6,12E+06	2,00	1900
GRI (1999)	6,94E+06	2,00	1900
SDM (2005) Frank <i>et al.</i> (1986)	1,60E+14	0,00	9900
AA (2006)	7,00E+03	2,80	497
ROM (1998)	2,20E+06	1,00	2580



Quase todas as referências são concordantes, excepto ROM e Drake & Blint (1991). De notar que ROM usou como mecanismo base o trabalho de Drake & Blint (1991).

Quadro 4.18: Parâmetros cinéticos para R.12.

Ref.	A	n	Ea
ROM (1998)			
Drake & Blint (1991)	4,50E+13	0,00	3000
Miller & Bowman (1989)			
Glarborg <i>et al.</i> (1998)			
Miller & Melius (1992b)			
GRI (1999)	1,13E+07	2,00	3000
AA (2006)			
SDM (2005)			
Frenklach <i>et al.</i> (1992)			



Embora as curvas tenham parâmetros diferentes, apresentam um comportamento idêntico dentro da gama de temperaturas estudadas. A preferência pela primeira hipótese é notória, de tal forma que apenas AA, possivelmente sustentado por Markus *et al.* (1996), e GRI utilizam parâmetros distintos.

Quadro 4.19: Parâmetros cinéticos para R.13.

Ref.	A	n	Ea
Baulch <i>et al.</i> (1992)			
Miller & Bowman (1989)			
Glarborg <i>et al.</i> (1998)			
Miller & Melius (1992a)	3,30E+13	0,00	0
ROM (1998)			
SDM (2005)			
Marinov <i>et al.</i> (1996)			
AA (2006)			
Markus <i>et al.</i> (1996)	1,77E+11	0,76	-478
GRI (1999)	6,71E+13	0,00	0



Os valores propostos são quase totalmente concordantes. De notar que AA utiliza parâmetros iguais à maioria dos investigadores, enquanto GRI se destaca, mais uma vez sem confirmação, e SDM não contempla esta reacção.

Quadro 4.20: Parâmetros cinéticos para R.14.

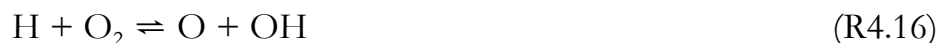
Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989)	1,50E+14	0,00	0
Glarborg <i>et al.</i> (1998)			
Miller & Melius (1992b)			
AA (2006)			
ROM (1998)			
Marinov <i>et al.</i> (1996)			
Luntz <i>et al.</i> (1998)			
GRI (1999)	1,65E+14	0,00	0



Proposta apresentada originalmente por Miller & Bowman (1989) que continua a não sofrer alterações. No entanto, Glarborg *et al.* (1998) menciona que estes valores são estimados e não determinados.

Quadro 4.21: Parâmetros cinéticos para R.15.

Ref.	A	n	Ea
GRI (1999)	5,00E+13	0,00	0
Miller & Bowman (1989)			
Glarborg <i>et al.</i> (1998)			
Miller & Melius (1992b)			
AA (2006)			
ROM (1998)			
Marinov <i>et al.</i> (1996)			



Exceptuando ROM, os restantes valores são concordantes. No entanto, SDM, bem como Rightley & Williams (1997), apresentam valores coincidentes e muito próximos dos restantes, o que faz deles a melhor opção.

Quadro 4.22: Parâmetros cinéticos para R.16.

Ref.	A	n	Ea
ROM (1998)	5,10E+16	-0,82	16510
AA (2006)	3,52E+16	-0,70	17060
Rightley & Williams (1997)			
Lépinette <i>et al.</i> (2005)	9,76E+13	0,00	14832
GRI (1999)	2,65E+16	-0,67	17040



Novamente, exceptuando ROM, os restantes investigadores propõem, para esta reacção, parâmetros bastante concordantes.

Quadro 4.23: Parâmetros cinéticos para R.17.

Ref.	A	n	Ea
Glarborg <i>et al.</i> (1998) AA (2006) SDM (2005) Rightley & Williams (1997) Frenklach <i>et al.</i> (1984)	5,06E+04	2,67	6290
ROM (1998)	1,80E+10	1,00	8830
GRI (1999)	3,87E+04	2,70	6260



Novamente, exceptuando ROM, os restantes mecanismos, bem como a maioria dos investigadores propõem, para esta reacção, parâmetros bastante concordantes.

Quadro 4.24: Parâmetros cinéticos para R.18.

Ref.	A	n	Ea
GRI (1999) Glarborg <i>et al.</i> (1998) AA (2006) SDM (2005) Frenklach <i>et al.</i> (1984) Michael (1992)	2,10E+04	1,52	3450
ROM (1998)	1,20E+09	1,30	3630
Lépinette <i>et al.</i> (2005)	1,02E+08	1,60	3300



O comportamento destas propostas é bastante concordante. No entanto, os parâmetros utilizados em GRI e publicados em Marinov *et al.* (1996), para além de muito próximos de ROM, têm um comportamento mais representativo das restantes propostas.

Quadro 4.25: Parâmetros cinéticos para R.19.

Ref.	A	n	Ea
GRI (1999) Marinov <i>et al.</i> (1996)	2,21E+22	-2,00	0
Baulch <i>et al.</i> (1992) AA (2006) Baulch <i>et al.</i> (1994a)	8,30E+21	-2,00	0
SDM (2005) Petrova & Williams (2006)	4,00E+22	-2,00	0

ROM (1998)	7,50E+23	-2,60	0
------------	----------	-------	---



As várias propostas apontam para parâmetros com comportamentos muito díspares. ROM apresenta um comportamento completamente diverso em relação às restantes propostas. A proposta seleccionada abrange 2 mecanismos e é apresentada em mais referências.

Quadro 4.26: Parâmetros cinéticos para R.20.

Ref.	A	n	Ea
ROM (1998)	5,00E+13	0,00	1000
Glarborg <i>et al.</i> (1998) Kim <i>et al.</i> (1995)	1,91E+16	-1,00	0
AA (2006) SDM (2005) Rightley & Williams (1997) Lépinette <i>et al.</i> (2005)	2,89E+13	0,00	-500
Hippler & Troe (1990)	2,13E+28	0	-500
GRI (1999)	1,45E+13	0	-500



Como os parâmetros propostos pelas diferentes referências, para esta reacção, são completamente distintos, optou-se por considerar ROM como referência, mas procurou-se na proximidade uma referência mais recente (Mueller *et al.*, 1999).

Quadro 4.27: Parâmetros cinéticos para R.21.

Ref.	A	n	Ea
Marinov <i>et al.</i> (1996)	4,52E+13	0,00	0
AA (2006) SDM (2005)	4,65E+12	0,44	0
ROM (1998)	2,10E+18	-1,00	0
Mueller <i>et al.</i> (1999)	3,50E+16	-0,51	-1120
Troe (2000)	2,60E+19	-1,20	0
GRI (1999)	2,80E+18	-0,86	0
Lépinette <i>et al.</i> (2005)	3,54E+18	-0,80	0



Não se encontrando disponíveis referências mais recentes e considerando que as propostas se encontram próximas entre si, exceptuando Miller & Bowman (1989) e ROM, optou-se pela utilização da primeira proposta.

Quadro 4.28: Parâmetros cinéticos para R.22.

Ref.	A	n	Ea
AA (2006) SDM (2005) Dean <i>et al.</i> (1990)	4,40E+12	0,00	21900
Baulch <i>et al.</i> (1994a)	1,57E+12	0,00	17900
Lindackers <i>et al.</i> (1990)	6,10E+11	0,00	13900
Miller & Bowman (1989)	3,00E+11	0,00	13600
ROM (1998)	4,20E+11	0,00	20400



São muito reduzidas as opções disponibilizadas pela bibliografia. Na sua maioria todas as propostas remetem para a utilização dos parâmetros de Miller & Bowman (1989).

Quadro 4.29: Parâmetros cinéticos para R.23.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989) AA (2006) ROM (1998)	1,38E+04	2,64	4980
Baulch <i>et al.</i> (1994a)	8,45E+05	2,10	6100
SDM (2005)	1,40E+06	2,10	6100
GRI (1999)	2,03E+04	2,64	4980



Para este caso, a bibliografia disponibiliza informação bastante reduzida, visto que existem 3 tipos parâmetros distintos que são mencionados por diversas referências. Foram escolhidos os parâmetros de ROM e Glarborg *et al.* (1998) baseados em Miller & Melius (1992b), visto que Baulch *et al.* (1992) e Baulch *et al.* (1994a) são os mesmos autores e Miller & Bowman (1989) apresentam a referência mais antiga e menos referida actualmente.

Quadro 4.30: Parâmetros cinéticos para R.24.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989)	1.50E+13	0.00	10929
ROM (1998) Glarborg <i>et al.</i> (1998) Miller & Melius (1992b)	1.45E+13	0.00	10929
Baulch <i>et al.</i> (1992) Baulch <i>et al.</i> (1994a)	3.90E+06	1.83	10300



Optou-se pela primeira proposta, visto que os parâmetros foram determinados, mais recentemente, por Wooldridge *et al.* (1995) e um dos mecanismos detalhados, também, os utiliza.

Quadro 4.31: Parâmetros cinéticos para R.25.

Ref.	A	n	Ea
GRI (1999) Wooldridge <i>et al.</i> (1995)	4,00E+13	0,00	0
SDM (2005)	4,20E+13	0,00	0
Baulch <i>et al.</i> (1992) Miller & Bowman (1989) AA (2006) Baulch <i>et al.</i> (1994a)	6,00E+13	0,00	0



Na reduzida bibliografia disponível, apenas GRI não é concordante com as restantes propostas. Esta reacção apresenta poucas referências porque surge, mais frequentemente, no sentido inverso.

Quadro 4.32: Parâmetros cinéticos para R.26.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989) ROM (1998)	1,00E+13	0,00	0
GRI (1999)	2,50E+12	0,00	0



A primeira opção parece ser a mais consensual, visto reunir a escolha de 2 mecanismos detalhados e 1 reduzido, encontrando-se o outro mecanismo detalhado bastante próximo. Em qualquer dos casos, estes parâmetros não são

dependentes da temperatura, o que exclui a utilização de Baulch *et al.* (1994a) por se encontrar afastado dos demais uma ordem de grandeza.

Quadro 4.33: Parâmetros cinéticos para R.27.

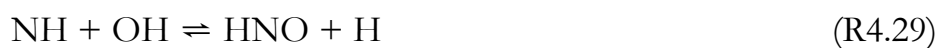
Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989) AA (2006) ROM (1998) SDM (2005)	5,00E+13	0,00	0
GRI (1999)	5,40E+13	0,00	0
Baulch <i>et al.</i> (1994a)	5,24E+12	0,00	0



Para esta reacção apenas se encontrou uma referência não concordante (Cohen & Westberg, 1991) que é utilizada por GRI. Os restantes mecanismos são consensuais.

Quadro 4.34: Parâmetros cinéticos para R.28.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989) Glarborg <i>et al.</i> (1998) AA (2006) ROM (1998) SDM (2005) Mertens <i>et al.</i> (1992a)	5,00E+11	0,50	2000
GRI (1999) Cohen & Westberg (1991)	2,90E+09	1,20	0



Tal como na reacção anterior, que lhe é idêntica, e onde a bibliografia disponível, também, é semelhante, verificou-se a existência de poucas referências. No entanto, a maioria dos mecanismos opta pela primeira proposta.

Quadro 4.35: Parâmetros cinéticos para R.29.

Ref.	A	n	Ea
GRI (1999) Miller & Bowman (1989) Glarborg <i>et al.</i> (1998) AA (2006) ROM (1998)	2,00E+13	0,00	0
SDM (2005) Lindstedt <i>et al.</i> (1994)	4,00E+13	0,00	0
Mertens <i>et al.</i> (1992a)	1,00E+12	0,30	1985



GRI utiliza valores mais recentes (Lindstedt *et al.*, 1994). Em oposição, os restantes mecanismos detalhados e ROM utilizam valores de Miller & Bowman (1989). De notar a existência de uma referência de Tsang & Herron (1991) que não é utilizada em qualquer mecanismo, nem citada na restante bibliografia.

Quadro 4.36: Parâmetros cinéticos para R.30.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989)			
AA (2006)			
ROM (1998)	3,60E+13	0,00	0
SDM (2005)			
Glarborg <i>et al.</i> (1995b)			
Tsang & Herron (1991)	4,80E+13	0,00	1000
GRI (1999)			
Lindstedt <i>et al.</i> (1994)	1,30E+07	1,88	-955



Tal como na reacção anterior, AA, SDM e ROM utilizam os parâmetros de Miller & Bowman (1989). No entanto, apesar de existirem, pelo menos, duas outras referências, nenhum mecanismo as utiliza.

Quadro 4.37: Parâmetros cinéticos para R.31.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989)			
AA (2006)			
ROM (1998)	1,50E+16	0,00	48680
SDM (2005)			
Hanson & Salimian (1984)	5,09E+16	0,00	48680
He <i>et al.</i> (1992)	2,36E+16	0,00	48650



A escolha dos parâmetros recaiu na primeira proposta, visto que tem melhor suporte bibliográfico e, também, dois mecanismos que os utilizam. No caso dos restantes mecanismos, GRI não refere a referência utilizada e SDM utiliza a reacção inversa.

Quadro 4.38: Parâmetros cinéticos para R.32.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989)	3,30E+12	0,30	0
Glarborg <i>et al.</i> (1998)			

AA (2006) ROM (1998)			
GRI (1999)	2,70E+13	0,00	355



Tal como em outras reacções anteriores, principalmente devido à identificação destas reacções como preponderantes, as principais referências são Miller & Bowman (1989) e Glarborg *et al.* (1998). Novamente, excepto GRI , todos os mecanismos utilizam essas referências.

Quadro 4.39: Parâmetros cinéticos para R.33.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989) Glarborg <i>et al.</i> (1998) AA (2006) ROM (1998) SDM (2005)	6,40E+09	1,00	6275
GRI (1999)	9,00E+09	1,00	6500



Situação idêntica à da reacção R.33.

Quadro 4.40: Parâmetros cinéticos para R.34.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989) Glarborg <i>et al.</i> (1998) AA (2006) ROM (1998) SDM (2005)	3,80E+13	0,00	0
GRI (1999)	3,36E+13	0,00	385
Baulch <i>et al.</i> (1994a)	2,83E+13	0,00	0



A primeira proposta foi escolhida por ter mais referências, mas, também, pelo facto das restantes propostas não serem concordantes.

Quadro 4.41: Parâmetros cinéticos para R.35.

Ref.	A	n	Ea
Glarborg <i>et al.</i> (1998) AA (2006)	6,20E+17	-1,73	762
GRI (1999)	1,90E+17	-1,52	740

Baulch <i>et al.</i> (1994a)	1,39E+18	-1,73	755
Mertens <i>et al.</i> (1992b)	1,41E+18		763
Cooper & Hershberger (1992)	3,40E+12	0,00	-404
ROM (1998)	1,00E+13	0,00	-390
Miller & Bowman (1989)	1,00E+13	0,00	0



Existem mais propostas na bibliografia mas são completamente diversas das que aqui se mencionam. De notar que as duas primeiras propostas apresentadas têm curvas praticamente sobrepostas e a terceira não se afasta significativamente.

Quadro 4.42: Parâmetros cinéticos para R.36.

Ref.	A	n	Ea
Glarborg <i>et al.</i> (1998)	4,00E+14	0,00	56100
AA (2006)			
Johnsson <i>et al.</i> (1992)			
Fuji <i>et al.</i> (1989)	1,00E+15	0,00	60430
Glarborg <i>et al.</i> (1994)	3,20E+14	0,00	55450



Todas as referências são unânimes em utilizar esta proposta que já se conhece há, pelo menos, 27 anos.

Quadro 4.43: Parâmetros cinéticos para R.37.

Ref.	A	n	Ea
GRI (1999)	2,10E+12	0,00	-480
Miller & Bowman (1989)			
AA (2006)			
ROM (1998)			
SDM (2005)			
Hanson & Salimian (1984)			
Howard (1980)			



Neste caso, os parâmetros das 3 propostas são ligeiramente diferentes. No entanto, tendo em conta as grandezas em causa e a gama de temperatura pretendida, as curvas sobrepõem-se.

Quadro 4.44: Parâmetros cinéticos para R.38.

Ref.	A	n	Ea
ROM (1998)	1,10E+16	0,00	66000
Miller & Bowman (1989)	1,10E+16	0,00	65530
SDM (2005)	1,00E+16	0,00	65965



Considerando a terceira opção como a mais antiga e as restantes já a variarem com a temperatura, propõe-se a utilização de qualquer uma das restantes. No entanto, sem outros parâmetros de decisão, entende-se a segunda proposta como a mais conservadora.

Quadro 4.45: Parâmetros cinéticos para R.39.

Ref.	A	n	Ea
ROM (1998)	3,50E+16	0,00	1500
SDM (2005)			
Mertens <i>et al.</i> (1991)	3,47E+14	0,00	1470
GRI (1999)	1,32E+14	0,00	360
AA (2006)			
Ko & Fontijn (1991)			
Glarborg <i>et al.</i> (1998)	8,43E+13	0,00	0
Tsang & Herron (1991)			



Exceptuando ROM, todas as propostas se encontram bastante próximas. Considerou-se a opção de GRI por ser a mais conservadora.

Quadro 4.46: Parâmetros cinéticos para R.40.

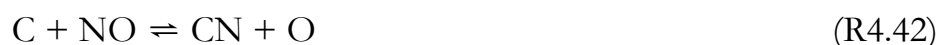
Ref.	A	n	Ea
Glarborg <i>et al.</i> (1998)	4,40E+14	0,00	19254
AA (2006)			
Glarborg <i>et al.</i> (1995b)			
SDM (2005)	2,23E+14	0,00	16750
Vandooren <i>et al.</i> (1992)			
Marshall <i>et al.</i> (1989)			
Marshall <i>et al.</i> (1987)	4,40E+14	0,00	18865
GRI (1999)	3,87E+14	0,00	18880
ROM (1998)	7,60E+13	0,00	15200



Tal como em casos anteriores, a única referência que não se encontra concordante é GRI, enquanto as referências mais utilizadas são consensuais.

Quadro 4.47: Parâmetros cinéticos para R.41.

Ref.	A	n	Ea
Miller & Bowman (1989) AA (2006) ROM (1998) SDM (2005) Dean <i>et al.</i> (1991)	1,10E+14	0,00	0
GRI (1999)	7,60E+13	0,00	15200



Os valores mais recentes apontam para a primeira e segunda opções, até porque os valores de Miller & Bowman (1989), embora sejam utilizados noutros casos, entendeu-se não serem adequados. Desta forma, trabalhos de 1991 e de 1994, mas principalmente, Baulch *et al.* (1994b) são utilizados por GRI, AA e LUM.

Quadro 4.48: Parâmetros cinéticos para R.42.

Ref.	A	n	Ea
GRI (1999) AA (2006) Baulch <i>et al.</i> (1994b)	1,90E+13	0,00	0
Glarborg <i>et al.</i> (1998) Dean <i>et al.</i> (1991)	2,00E+13	0,00	0
Miller & Bowman (1989) ROM (1998)	6,60E+13	0,00	0



ROM não inclui estas últimas 4 reacções que representam a destruição da amónia. No entanto, os restantes mecanismos apresentam parâmetros quase concordantes, onde apenas GRI se apresenta um pouco mais afastado.

Quadro 4.49: Parâmetros cinéticos para R.43.

Ref.	A	n	Ea
Glarborg <i>et al.</i> (1998) AA (2006) SDM (2005) Michael <i>et al.</i> (1986)	6,38E+05	2,39	10170
GRI (1999)	5,40E+05	2,40	9915



Para esta reacção, a situação é semelhante à reacção anterior, no entanto, , neste caso, a utilização de GRI não é irrelevante. GRI, para esta reacção, utiliza parâmetros que se afastam das restantes propostas, principalmente, acima dos 1500 K.

Quadro 4.50: Parâmetros cinéticos para R.44.

Ref.	A	n	Ea
Glarborg <i>et al.</i> (1998) AA (2006)	2,00E+05	2,04	566
SDM (2005) Miller & C. Bowman (1989)	2,04E+05	2,04	566
GRI (1999)	5,00E+07	1,60	955



Estas 3 propostas apresentam variações na taxa de reacção, em função da temperatura, bastante díspares. Optou-se, então, pela primeira proposta que, também, é utilizada por todos os mecanismos detalhados.

Quadro 4.51: Parâmetros cinéticos para R.45.

Ref.	A	n	Ea
GRI (1999) Glarborg <i>et al.</i> (1998) AA (2006) SDM (2005)	4,00E+13	0,00	3650
Linder <i>et al.</i> (1995)	7,20E+05	2,32	1590
Miller <i>et al.</i> (1984)	6,92E+13	0,00	3650



Da mesma forma que na anterior reacção, as 3 propostas apresentam comportamentos pronunciadamente diferentes. No entanto, ao contrário de R.45, GRI não se mostra concordante com Miller & Bowman (1989), Glarborg *et al.* (1998) e os restantes mecanismos detalhados. Desta forma, optou-se pela segunda proposta.

Quadro 4.52: Parâmetros cinéticos para R.46.

Ref.	A	n	Ea
GRI (1999)	9,00E+07	1,50	-460
Miller & Bowman (1989) Glarborg <i>et al.</i> (1998)	4,00E+06	2,00	1000

AA (2006) SDM (2005)			
Miller <i>et al.</i> (1984)	4,50E+12	0,00	2200

4.1.5 Análise do mecanismo

Tal como já mencionado, anteriormente, esta avaliação foi efectuada com 5 mecanismos: 3 detalhados (GRI, AA e SDM) e 2 reduzidos (ROM e POA – mecanismo proposto neste trabalho). Esta análise foca, principalmente, o comportamento dos 2 mecanismos reduzidos e a sua relação com os mecanismos detalhados.

Os 5 mecanismos foram sujeitos a exaustivas condições de utilização com:

- 2 tipos diferentes de combustível; e
 - Comb_A: 100 % CH₄; e
 - Comb_B: 50 % CH₄ e 50 % H₂.
- 6 valores para a razão de equivalência (0,7 a 1,2).

A definição das misturas combustíveis foi efectuada através da conservação do caudal total de combustível em 1,5 L.min⁻¹. No caso da utilização de Comb_A, foi calculado, de forma directa, qual o oxigénio necessário, e correspondente azoto ou árgon, para obter determinada razão de equivalência. No caso de Comb_B, conservou-se o caudal total de combustível e determinou-se qual o comburente necessário para a combustão estequiométrica de cada uma das componentes do combustível. Desta forma, foi possível determinar o valor de oxigénio estequiométrico equivalente e com base neste determinou-se qual a quantidade de oxigénio para obter, em teoria, a razão de equivalência pretendida.

Esta forma expedita de calcular a razão de equivalência permitiu enquadrar os ensaios numéricos com mistura de dois combustíveis. De outra forma, não seria possível, visto que a combustão de hidrogénio é bastante mais rápida que a de metano e, como tal, o equilíbrio, das respectivas reacções, será tão mais deslocado para o lado da reacção completa quanto mais rápida a reacção for. Assim, uma mistura global pobre permitiria a combustão completa do hidrogénio faltando, no entanto, oxigénio para a combustão do metano.

Os parâmetros utilizados para comparar os mecanismos foram:

- A temperatura dos gases;

- A velocidade dos gases;
- As frações de CH₄, O₂, CO, CO₂, H₂O, H₂ e OH; e
- As frações normalizadas de NO, HCN e NH₃.

Todos os parâmetros mencionados surgem como resultados da aplicação computacional, sendo a localização da frente de chama calculada à *posteriori* com base nesses mesmos resultados.

Com vista a uma maior versatilidade na análise dos 2 mecanismos detalhados, todos os parâmetros foram comparados em função de:

- distância axial ao queimador; e
- tempo de residência.

Para a realização desta análise foram necessários 60 ensaios numéricos válidos, cujos resultados são apresentados em grupos, como descrito acima, incluindo, no entanto, a localização da frente de chama na discussão da temperatura dos gases. Para melhor explicar o comportamento dos diferentes parâmetros, são apresentadas, apenas, algumas das 384 figuras produzidas.

Velocidade dos gases

O estudo da velocidade dos gases indica que todos os mecanismos têm um comportamento idêntico, visto que todos aumentam a velocidade dos gases em função do aumento da razão de equivalência (ϕ) e em função do combustível, considerando que o Comb_B é bastante mais rápido que o Comb_A devido ao hidrogénio existente na sua composição. Esta análise foi efectuada a 0,5 cm do queimador, onde se pode considerar a velocidade dos gases como estável.

Quadro 4.53: Velocidade média (m.s⁻¹) dos gases, entre mecanismos, para diferentes condições de ensaio.

ϕ	Distância axial		Tempo de residência	
	0,7	1,2	0,7	1,2
Comb _A	1,22	3,41	1,23	3,48
Comb _B	1,82	5,23	1,83	5,27

Conforme se pode observar pelo Quadro 4.53, e quanto à distância axial ao queimador, a velocidade média entre mecanismos, em função de ϕ , aumenta 178 % com Comb_A e 188 % com Comb_B. No entanto, a diferença entre combustíveis aumenta a velocidade de 48 para 53%.

ROM apresenta-se, maioritariamente, como o mecanismo mais afastado da velocidade média dos gases. POA, nos valores extremos de ϕ , apresenta-se um pouco afastado do valor médio, no entanto, para valores de ϕ de 0,8 a 1,1 os valores de velocidade são perfeitamente médios, conforme se pode observar pela Figura 4.3.

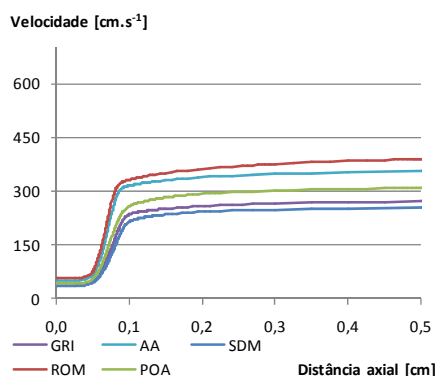


Figura 4.3: Perfil de velocidade, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_A.

Quanto ao tempo de residência, as relações são semelhantes (cálculos efectuados com $t = 10$ ms), embora para $\phi = 1,1$ e $\phi = 1,2$ exista maior dispersão nas velocidades de cada mecanismo mantendo-se a tendência para ROM ser o mais afastado. Esta situação vai influenciar as restantes análises, visto que o tempo de residência foi calculado em função da distância axial ao queimador e da velocidade dos gases.

Temperatura dos gases

Relativamente à distância axial, observa-se um excelente comportamento de POA, com qualquer combustível, em comparação com os mecanismos detalhados. ROM, no entanto, apresenta ligeiras discrepâncias, com $\phi = 0,7$, que se vão agravando até aos valores mais elevados de ϕ , onde $T_{ROM} = 2010$ K enquanto os restantes mecanismos apresentam $T = 2130$ K.

Ainda assim, a principal diferença não reside na temperatura final de ROM, mas na evolução da curva de temperatura que se apresenta sempre significativamente afastada das restantes, como se pode observar na Figura 4.4.

Quanto ao tempo de residência, verificam-se comportamentos similares, embora se denote como principal diferença entre os combustíveis que o Comb_B reage mais cedo que o Comb_A, deslocando os perfis de temperatura um pouco para a

esquerda no eixo das abscissas e diminuindo as diferenças que se notam entre os mecanismos com Comb_A (Figuras 4.5 e 4.6).

O comportamento de ROM mantém-se, mas uma maior dispersão na evolução dos diversos perfis dilui esse efeito. Como POA é um mecanismo mais lento, nota-se um maior afastamento dos restantes perfis, principalmente, com $\phi = 0,7$, como se mostra na Figura 4.6.

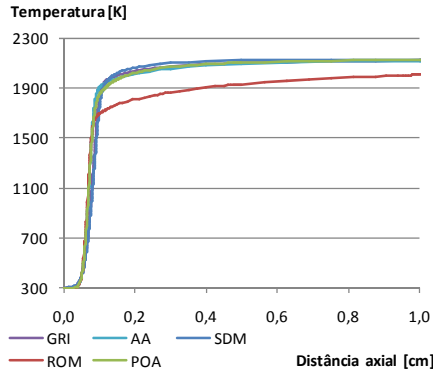


Figura 4.4: Perfil de temperatura, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,2$ e Comb_A.

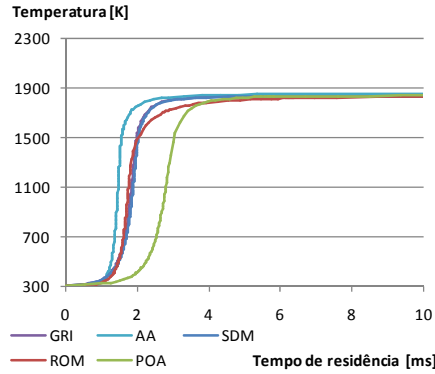


Figura 4.5: Perfil de temperatura, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb_B.

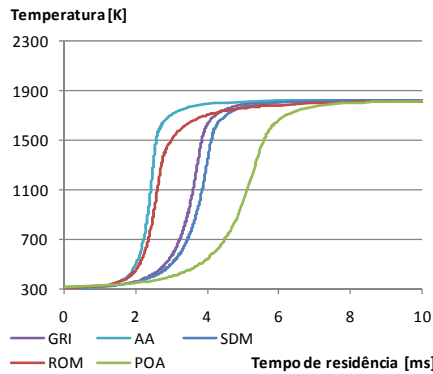


Figura 4.6: Perfil de temperatura, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb_A.

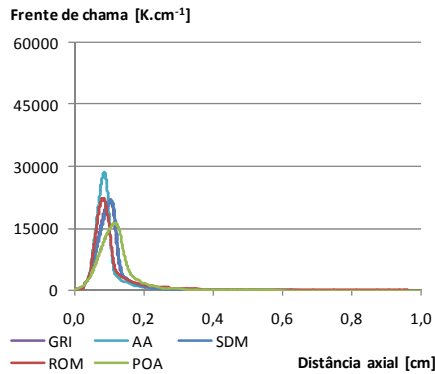


Figura 4.7: Perfil de frente de chama, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb_A.

No que respeita à localização da frente de chama, em função da distância axial, as principais diferenças encontram-se na utilização de Comb_A com $\phi = 0,7$ como se pode observar pela Figura 4.7. No entanto, este efeito é, praticamente, anulado com Comb_B.

Quanto ao tempo de residência, verificam-se comportamentos bastante mais heterogêneos. Com $\phi = 0,7$, POA revela-se mais lento que os restantes mecanismos (Figura 4.8), o que ainda se verifica com $\phi = 0,8$ e Comb_B. No entanto, a partir de $\phi = 0,8$, principalmente com Comb_A, POA começa a responder de forma semelhante aos restantes mecanismos, como se pode observar na Figura 4.9, apresentado, mesmo, resultados mais próximos dos mecanismos detalhados que ROM.

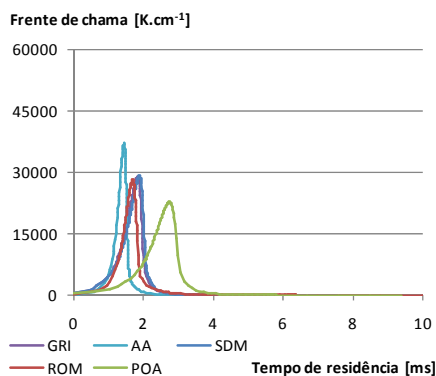


Figura 4.8: Perfil de frente de chama, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb_B.

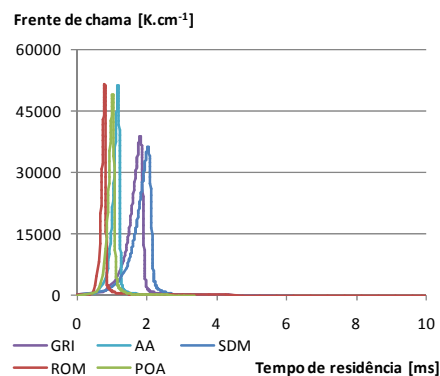


Figura 4.9: Perfil de frente de chama, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,2$ e Comb_A.

Oxidação do metano

A maior parte das espécies estudadas na oxidação do metano não apresenta grandes variações em função do mecanismo utilizado, visto serem as principais espécies de qualquer mecanismo. As diferenças podem-se colocar na comparação dos mecanismos nas espécies com muito baixa concentração, chegando mesmo a casos em que o mecanismo não contempla a espécie pretendida.

O CH₄ quando comparado em termos de distância axial, não apresenta discrepâncias entre os diversos mecanismos ao longo da variação de ϕ , com qualquer dos combustíveis. No entanto, em termos de tempo de residência, POA consome o CH₄ mais tarde, também devido às características mais lentas do mecanismo. Este efeito é notado em ambos os combustíveis com $\phi = 0,7$ e em Comb_B, também com $\phi = 0,8$, conforme a Figura 4.10.

O O₂ tem o mesmo comportamento que o CH₄, excepto no que respeita ao tempo de residência, onde, ao contrário do CH₄, o efeito do consumo tardio apenas se nota com $\phi = 0,7$ e Comb_A.

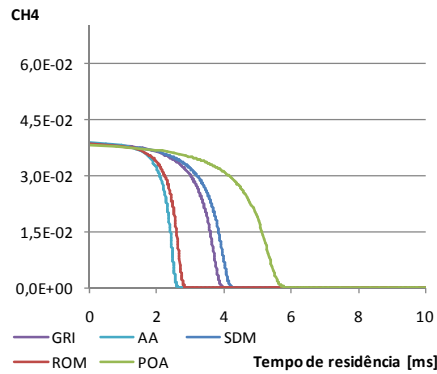


Figura 4.10: Perfil da fração mássica de CH_4 , em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb_A .

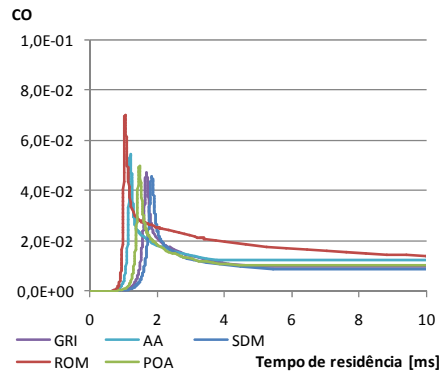


Figura 4.11: Perfil da fração mássica de CO , em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_A .

O CO apresenta algumas diferenças entre mecanismos, na distância axial ao queimador, com $\phi = 0,7$ e Comb_A . No entanto, para os dois combustíveis e qualquer ϕ , ROM apresenta valores de CO bem acima dos restantes mecanismos. Esta situação dilui-se quando a comparação é efectuada com base no tempo de residência, apesar dos maiores picos de CO pertencerem sempre a ROM, como se pode observar pela Figura 4.11. Ainda no CO , POA apresenta uma translação positiva da curva de cerca 1,5 ms com $\phi = 0,7$ e Comb_A .

As espécies CO_2 e H_2O têm comportamentos semelhantes em relação à distância axial, onde não se verificam diferenças entre os combustíveis e ROM apresenta sempre um valor inferior aos restantes mecanismos, embora esta situação seja mais notória acima de $\phi = 0,8$.

Em relação ao tempo de residência, ROM só apresenta diferenças, principalmente acima de $\phi = 0,9$ mas a convergir para os mesmos valores dos outros mecanismos. Com $\phi = 0,7$, POA apresenta uma deslocação positiva no eixo das abcissas.

A análise de H_2 verifica-se um pouco mais complexa, visto que Comb_A não tem H_2 na composição, ao contrário de Comb_B . O H_2 com Comb_B tem um comportamento idêntico ao mencionado para CO_2 e H_2O , embora nestes casos a fração de H_2 seja superior para ROM em relação aos outros mecanismos.

Com a utilização de Comb_A , POA apresenta um comportamento concordante com os restantes mecanismos, embora o valor máximo fique sempre abaixo dos restantes mecanismos, conforme se pode observar pelas Figuras 4.12 e 4.13.

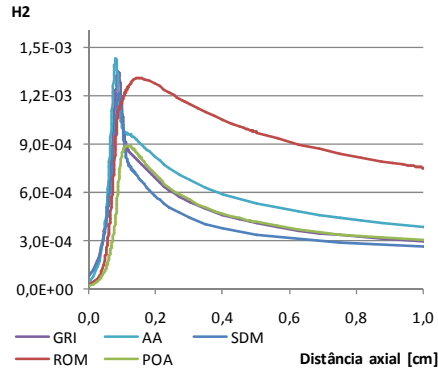


Figura 4.12: Perfil da fracção mássica de H_2 , em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e $Comb_A$.

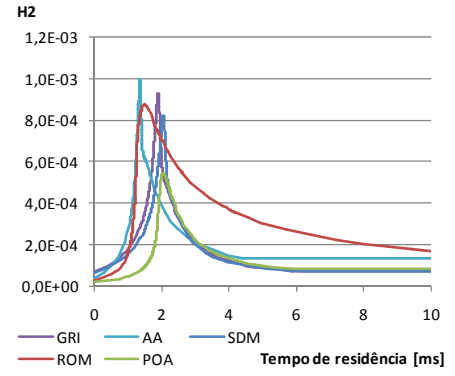


Figura 4.13: Perfil da fracção mássica de H_2 , em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,9$ e $Comb_A$.

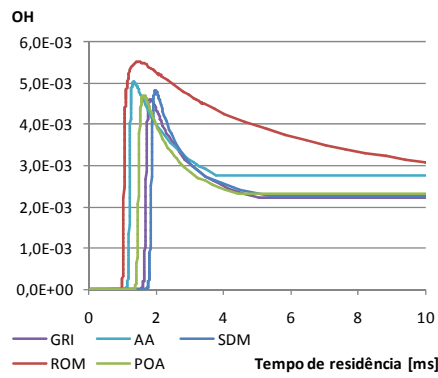


Figura 4.14: Perfil da fracção mássica de OH , em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e $Comb_A$.

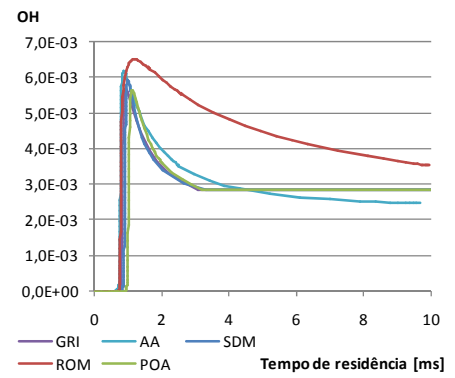


Figura 4.15: Perfil da fracção mássica de OH , em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e $Comb_B$.

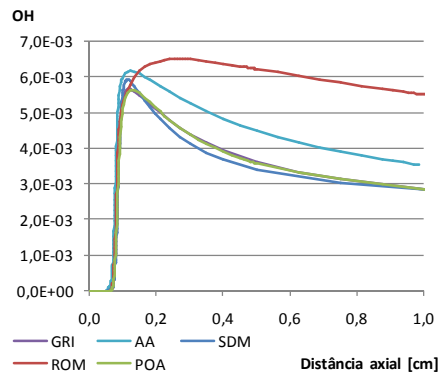


Figura 4.16: Perfil da fracção mássica de OH , em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e $Comb_B$.

No entanto, os perfis de ROM apresentam baixa convergência com os outros mecanismos principalmente na análise através da distância axial. No que respeita ao tempo de residência, ROM só ao fim de 10 ms se aproxima dos restantes mecanismos (Figura 4.13, página anterior).

O comportamento de POA para este parâmetro é idêntico ao de outros parâmetros já analisados, onde se verifica um maior afastamento dos restantes mecanismos, principalmente nos casos de utilização de Comb_A com $\phi = 0,7$. Este fenómeno é mais notado na análise por tempo de residência.

O OH é a única espécie radicalar utilizada como parâmetro de comparação. Nesta espécie, Comb_A apresenta valores de fracção mais baixos que Comb_B quer na distância axial, quer no tempo de residência. POA tem perfis bastante concordantes, enquanto ROM apresenta as maiores variações relativamente aos restantes modelos, quer na distância axial quer no tempo de residência, principalmente na evolução do perfil, visto que, acima dos 9 ms, os valores de todos os mecanismos começam a convergir (Figuras 4.14 e 4.15, página anterior).

Esta espécie (OH), tal como as anteriores, obtém de POA uma variação no sentido positivo das abcissas com Comb_A e quando $\phi = 0,7$, apresentando resultados bastante bons nos restantes casos, como se pode observar pela Figura 4.16 (página anterior), com distância axial, nas mesmas condições.

Espécies azotadas

Devido à existência de diferentes ordens de grandeza foi necessário realizar uma comparação qualitativa dos mecanismos e, para isso, as curvas, relativas às espécies azotadas, tiveram de ser normalizadas¹⁰, para poderem ser comparadas.

Esta situação advém das diferenças existentes nas espécies intermédias dos diversos mecanismos, que poderão ter mais ou menos espécies concorrentes e diferentes parâmetros de Arrhenius. A afinação dos mecanismos para estas espécies intermédias torna-se difícil de alcançar por serem espécies, na sua maioria radicalares, e cuja medição experimental se encontra dificultada por meios intrusivos.

Desta forma, o comportamento dos vários mecanismos em relação ao NO, quer na distância axial quer no tempo de residência, verifica-se semelhante à excepção de ROM, continuando a notar-se a tendência de que as maiores diferenças se diluem com a utilização de Comb_B. Apenas no caso de $\phi = 0,7$ e Comb_A se

¹⁰ O processo de normalização foi efectuado dividindo todos os pontos das séries envolvidas pelo valor máximo de cada série. Desta forma, o comportamento da série é apresentado como uma fracção do seu máximo.

verifica um ligeiro afastamento de POA em relação aos mecanismos detalhados, como se pode verificar pela Figura 4.17.

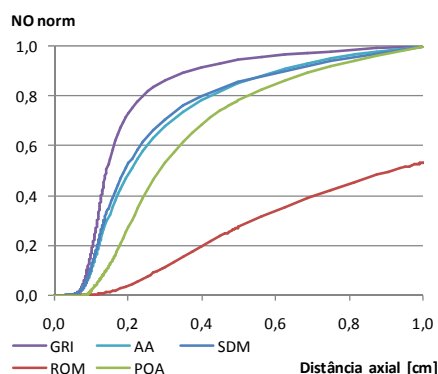


Figura 4.17: Perfil da fracção mássica de NO normalizada, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,7$ e Comb_A.

Para HCN, com valores de $\phi \geq 1,0$, ambos os mecanismos reduzidos apresentam um comportamento diverso dos mecanismos detalhados, visto que as diferenças encontradas não se verificam apenas nas fracções locais, mas sim nos resultados globais. No que respeita à distância axial, POA continua a apresentar melhores tendências que ROM, como se pode observar pelas Figuras 4.18 e 4.19. Verifica-se nas mesmas figuras que as variações são menores para Comb_B.

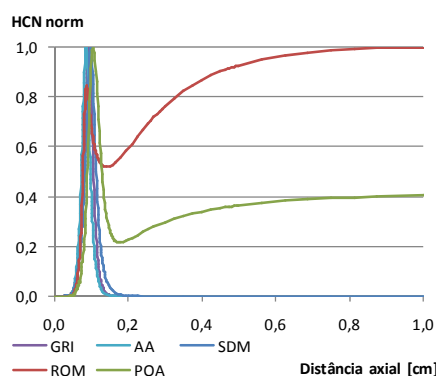


Figura 4.18: Perfil da fracção mássica de HCN normalizada, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_A.

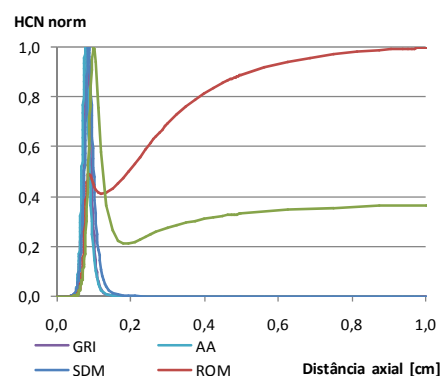


Figura 4.19: Perfil da fracção mássica de OH, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_B.

Quanto ao tempo de residência, POA inflete a tendência em função do aumento de ϕ . Assim, embora continue a obter picos semelhantes aos outros mecanismos

acima de $\phi = 1,0$, POA apresenta uma taxa de produção de HCN superior a ROM após a zona de chama, como se pode observar pelas Figuras 4.20 e 4.21.

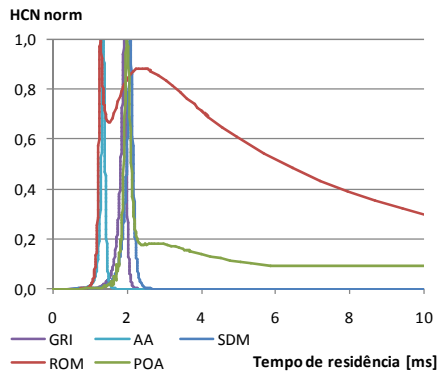


Figura 4.20: Perfil da fracção mássica de HCN normalizada, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 0,9$ e Comb_A.

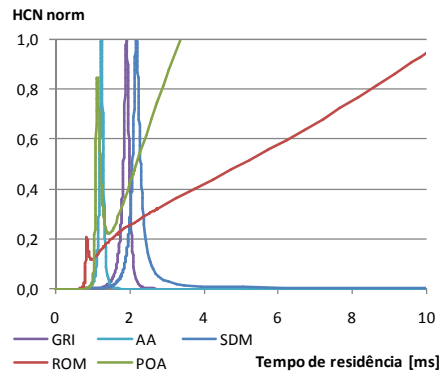


Figura 4.21: Perfil da fracção mássica de HCN normalizada, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,2$ e Comb_A.

Como nos casos anteriores, com $\phi = 0,7$ e Comb_A, POA apresenta algum atraso no perfil de HCN, no entanto, verifica-se um comportamento mais próximo dos mecanismos detalhados.

De notar que NH₃ não existe em ROM, como tal, POA, neste parâmetro, é avaliado exclusivamente em relação aos mecanismos detalhados. No entanto a taxa de formação e destruição de NH₃ em POA só apresenta um comportamento semelhante aos mecanismos detalhados com $\phi = 0,7$ e Comb_B. Com Comb_A, para a mesma razão de equivalência, apresenta o atraso já mencionado.

O pico existente na taxa de formação vai desaparecendo em função do aumento de ϕ , o que acontece com $\phi = 1,1$, no que respeita à distância axial e $\phi = 1,0$, para o tempo de residência.

Todos os mecanismos apresentam uma tendência crescente para a formação de NH₃ em zona de pós-combustão, em função do aumento de ϕ , sendo este efeito mais marcado em POA.

Este efeito observa-se quer na distância axial quer na comparação pelo tempo de residência e apresenta, também, maior relevo com Comb_B, como se pode observar pelas Figuras 4.22 e 4.23.

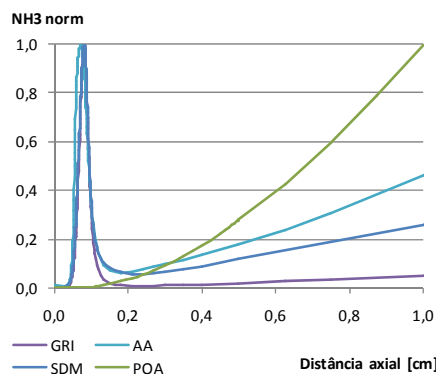


Figura 4.22: Perfil da fracção mássica de NH_3 normalizada, em função da distância axial, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,2$ e Comb_B .

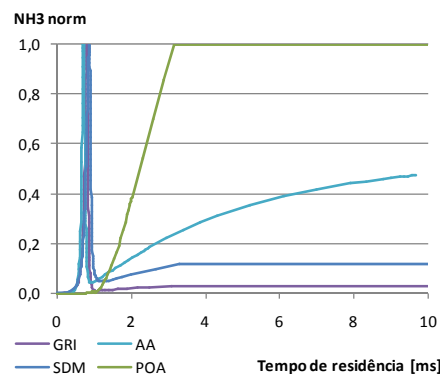


Figura 4.23: Perfil da fracção mássica de NH_3 normalizada, em função do tempo de residência, para os diferentes mecanismos, com $\phi = 1,0$ e Comb_B .

Validação

Para validar a utilização de POA como mecanismo reduzido da oxidação de metano e hidrogénio com química do azoto, consideraram-se 12 parâmetros distintos entre os quais temperaturas e velocidades dos gases, bem como a formação e destruição de diversas espécies químicas. Os resultados foram analisados em função da distância axial ao queimador e em função do tempo de residência.

A gama de funcionamento abrangeu 2 tipos de combustível e 6 valores de razão de equivalência, a abranger misturas pobres, ricas e estequiométricas e foram utilizados como referência três mecanismos cinéticos existentes na bibliografia para enquadrar os resultados provenientes de ROM e de POA.

Quanto à perspectiva da análise efectuada, em função da distância axial ou do tempo de residência, verificou-se que a primeira representação se encontra bastante mais adequada para POA, visto que este mecanismo cinético é um pouco mais lento que os restantes. Desta forma, os resultados da comparação dos perfis das diversas espécies, em função do tempo de residência, são menos concordantes com os restantes mecanismos. Como já mencionado, o tempo de residência foi calculado em função da relação entre a distância axial ao queimador e a velocidade dos gases nesse ponto.

Quanto ao combustível, de uma forma geral, não se verificam diferenças significativas na utilização de qualquer dos combustíveis, embora o Comb_B , devido à sua maior velocidade de reacção, tenha tendência para suavizar algumas das discrepância encontradas com Comb_A .

Quanto à razão de equivalência, POA apresenta, a maior parte das vezes, perfis mais concordantes com os mecanismos detalhados e verifica-se que é mais versátil que ROM na gama de funcionamento utilizada. No entanto, ficou claro que POA apresenta piores resultados que ROM com $\phi = 0,7$.

Quanto à temperatura, frente de chama e velocidade dos gases, provou-se que ROM apresenta perfis mais extremos que POA, mostrando-se, este, mais próximo dos mecanismos detalhados.

Quanto à oxidação do metano, todos os mecanismos têm um comportamento semelhante, principalmente na composição dos reagentes e dos produtos. Começam, no entanto, a verificar-se algumas discrepâncias em espécies intermédias, como o CO.

No que respeita às espécies azotadas, são consideradas duas situações distintas, onde ROM não contempla NH_3 e POA não tem um comportamento brilhante, principalmente com ϕ acima de 0,9, onde apresenta um valor de HCN que é cerca de 10% do valor de GRI e ROM e inferior a 1 milésimo de SDM.

Esta perspectiva levanta as maiores dificuldades desta análise, visto que os perfis das taxas de formação e destruição destas espécies apresentam resultados com ordens de grandeza diversas. A solução utilizada conduziu à normalização e respectiva análise dos perfis de fracção mássica das espécies azotadas.

Assim, os resultados são qualitativos e não quantitativos. No entanto, o comportamento dos vários mecanismos, para o HCN, é idêntico às outras espécies e para valores de ϕ baixos verifica-se que os perfis apresentados estão de acordo com os mecanismos detalhados. Para valores de razão de equivalência idênticos a 1 ou superiores, ROM tem um comportamento mais adequado, ainda que afastado dos mecanismos detalhados.

Enquanto mecanismo reduzido, POA indica para NH_3 o mesmo tipo de perfil que indicou para HCN, apesar de não existir comparação com qualquer outro mecanismo reduzido. No entanto, em termos absolutos, os valores de NH_3 pós-reacção são bastante próximos de GRI, encontrando-se, até SDM mais afastado.

No entanto, quanto a NO, não se coloca qualquer dificuldade, visto que o comportamento de POA é bastante mais adequado que o de ROM. O NO acaba por ter uma evolução semelhante à de uma qualquer espécie descrita na oxidação do metano.

É importante deixar claro que os perfis próximos da zona de chama são importantes, mas muito importantes são, também, as fracções na zona de

pós-combustão, em condições estáveis e, quanto a isso, POA tem um comportamento bastante razoável.

Considerando que os objectivos traçados para o desenvolvimento de um mecanismo cinético reduzido eram a obtenção de bons resultados e a redução do esforço computacional, foram efectuados cálculos, para a resolução dos casos estudados, que permitem comparar o esforço computacional dispendido e cujos resultados se apresentam no Quadro 4.54.

Quadro 4.54: Esforço computacional dos diversos mecanismos.

Designação	Espécies	Reacções	Tempo/caso resolvido [s]
GRI	53	325	307,42
AA	60	371	457,58
SDM	62	286	462,58
ROM	42	32	51,08
POA	46	34	44,50

Embora estes resultados não sejam de uma aplicação CFD, são todos da mesma aplicação unidimensional de cinética química e, desta forma, pode-se comparar o esforço computacional de forma qualitativa e extrapolar para CFD.

Levando em consideração estes resultados, a razão de equivalência de 0,7 não será incluída no restante trabalho, quer na perspectiva numérica quer na experimental.

4.2 Propriedades físicas

Para modelar um processo de combustão é necessário caracterizar, adequadamente, todas as espécies químicas envolvidas no processo, incluindo espécies intermédias que não sejam introduzidas no sistema, nem sejam um produto final do sistema.

A estimativa das interacções existentes entre as várias espécies químicas envolvidas no processo, e que constituem toda a fase contínua, depende, em grande medida, da adequada previsão de certas propriedades físicas, como a massa volúmica, o calor específico, a viscosidade, a condutibilidade térmica e a difusividade mássica. O âmbito deste trabalho não inclui a realização de determinações experimentais destas propriedades, pelo que os valores apresentados derivam de recolhas bibliográficas e da aplicação de métodos de estimativa de propriedades.

As propriedades a determinar não são, na sua maioria, constantes e podem variar com diferentes parâmetros. Para este trabalho pretendeu-se determinar, principalmente, a variação dessas propriedades em função do parâmetro

temperatura e na gama de funcionamento entre os 300 e os 2400 K. Embora existam bastantes métodos para determinar estas propriedades, alguns, que melhor se adaptam, são explicados abaixo.

4.2.1 Massa volúmica

Nesta secção são discutidos os métodos de estimativa para determinar o comportamento volumétrico de gases puros e de misturas como função da temperatura e da pressão. Para este efeito foram utilizados dois princípios para a determinação do factor de compressibilidade, Z : A equação de estado na forma virial (neste caso, quadrática) e a equação cúbica de estado.

Equação de estado na forma virial

A equação de estado na forma virial é uma série polinomial em função do inverso do volume, expressa em pressão, que pode ser derivada de mecanismos estatísticos sob a forma de Eq. 4.7a ou Eq. 4.7b.

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{RTB}{V^2} + \frac{RTC}{V^3} + \dots \quad \text{Eq. 4.7a}$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad \text{Eq. 4.7b}$$

Os parâmetros B , C , ..., são denominados, respectivamente, segundo, terceiro, ... coeficientes viriais e são função, para um fluido puro, apenas da temperatura. A equação de estado na forma virial também pode ser escrita como uma série de potências em V ou em P , de forma que as equações truncadas ao segundo termo surgem na forma de Eq. 4.8a e Eq. 4.8b, respectivamente.

$$Z = 1 + \frac{B}{V} \quad \text{Eq. 4.8a}$$

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad \text{Eq. 4.8b}$$

O factor de compressibilidade expressa convenientemente a não-idealidade de um gás e o coeficiente B pode ser estimado através da utilização de relações dos estados correspondentes. Segundo Poling *et al.* (2001), a correlação de Tsonopoulos, representada na Eq. 4.9 até Eq. 4.13, tem em $a_1=\omega$, $a_2=a$ e $a_3=b$ os coeficientes dependentes da espécie química, que podem assumir valores constantes ou funções variáveis dependentes do momento dipolar. Nestas equações, T_c representa a temperatura crítica e T_r representa a temperatura reduzida.

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} + \alpha f^{(2)} + b f^{(3)} \quad \text{Eq. 4.9}$$

$$f^{(0)} = 0,1445 - 0,330 / T_r - 0,1385 / T_r^2 - 0,0121 / T_r^3 - 0,000607 / T_r^8 \quad \text{Eq. 4.10}$$

$$f^{(1)} = 0,0637 + 0,331 / T_r^2 - 0,423 / T_r^3 - 0,008 / T_r^8 \quad \text{Eq. 4.11}$$

$$f^{(2)} = 1 / T_r^6 \quad \text{Eq. 4.12}$$

$$f^{(3)} = -1 / T_r^8 \quad \text{Eq. 4.13}$$

No entanto, para moléculas não-polares, Van Ness & Abbot (1982) obtiveram equações mais simples para a determinação de $f^{(0)}$ e de $f^{(1)}$ (Eq. 4.14 e 4.15).

$$f^{(0)} = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad \text{Eq. 4.14}$$

$$f^{(1)} = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad \text{Eq. 4.15}$$

Equação cúbica de estado

Este tipo de equações implica que, quando expandidas, se encontrem termos com o volume elevado à primeira, à segunda e à terceira potência. A maioria dessas equações pode ser expressa pela Eq. 4.16 ou, a sua equivalente, Eq. 4.17.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + ubV + vb^2} \quad \text{Eq. 4.16}$$

$$Z^3 - (1 + B^* - uB^*)Z^2 + (A^* + wB^{*2} - uB^* - uB^{*2})Z - A^*B^* - wB^{*2} - wB^{*3} = 0 \quad \text{Eq. 4.17}$$

onde A^* e B^* são definidos conforme as Eq. 4.18 e 4.19.

$$A^* = \frac{aP}{R^2T^2} \quad \text{Eq. 4.18}$$

$$B^* = \frac{bP}{RT} \quad \text{Eq. 4.19}$$

Para as Eq. 4.16 a 4.19, as variáveis u , w , a e b assumem os valores definidos no Quadro 4.55, em função dos autores da abordagem ao problema.

Segundo Reid *et al.* (1987), das equações cúbicas mais conhecidas encontram-se a de van der Waals, em 1890, a de Redlich-Kwong, em 1949, a de Soave, 1972, e a de Peng-Robinson, em 1976, que assumem as constantes definidas no Quadro 4.55.

Quadro 4.55: Constantes para as quatro equações cúbicas de estado.

Equação	u	w	b	a
van der Waals	0	0	$\frac{RT_c}{8P_c}$	$\frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{P_c}$
Redlich-Kwong	1	0	$\frac{0,08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0,42748R^2 T_c^{2,5}}{P_c T_c^{0,5}}$
Soave	1	0	$\frac{0,08664RT_c}{P_c}$	$\frac{0,42748R^2 T_c^{2,5}}{P_c} \left[1 + f\omega(1 - T_r^{1/2}) \right]^2$ $f\omega = 0,48 + 1,574\omega - 0,176\omega^2$
Peng-Robinson	2	-1	$\frac{0,07780RT_c}{P_c}$	$\frac{0,45724R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + f\omega(1 - T_r^{1/2}) \right]^2$ $f\omega = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$

Nota: P_c e T_c representam, respectivamente, a pressão e temperatura críticas.

O desenvolvimento das equações de estado apresentadas (quadrática e cúbica) permitiu determinar diversas curvas que representam cada espécie utilizada, em função das características dessa mesma espécie. No entanto, os resultados destes métodos de estimativa permitem concluir que a lei dos gases perfeitos (combinação da lei de Boyle com a lei de Charles) se adequa a este trabalho, visto que, a baixas pressões e temperatura elevada, os gases apresentam um comportamento que se aproxima de um gás ideal (Coulson & Richardson, 2004). Desta forma foi utilizada a Eq. 4.20 para estimar o volume dos gases.

$$\text{Com } \lim_{T \rightarrow \infty, P \rightarrow 0} (Z) = 1, \text{ então } \rho = M \frac{P}{RT} \quad \text{Eq. 4.20}$$

4.2.2 Calor específico

O calor específico que se pretende determinar é, também, conhecido por calor específico a pressão constante (C_p). Se a variação de volume em função da temperatura pode ser efectuada através de uma recta, inclusivamente, idêntica de espécie para espécie, o mesmo não se pode dizer do calor específico. O calor específico das espécies gasosas que constituem a mistura é, talvez, a mais

importante propriedade térmica do gás, em termos de modelo numérico. Esta propriedade determina localmente a quantidade de calor que a mistura gasosa tem de absorver para que a sua temperatura se eleve. Este facto tem consequências directas nos perfis internos.

Devido à preponderância desta propriedade, bem como à disponibilidade de parâmetros polinomiais de confiança e à dificuldade de aplicação de métodos de estimativa, não foi utilizado o recurso a estes métodos de estimativas, mas sim o recurso disponibilizado por Burcat & Ruscic (2005), através de referências bibliográficas comprovadas experimentalmente. No entanto, outros problemas se levantaram, devido à distinção dos polinómios em função do método utilizado para o seu cálculo.

Sitney (1959) apresentou a possibilidade de determinar esta propriedade através de funções termodinâmicas convencionais (RRHO) ou através de funções termodinâmicas mais complexas (NRRAO), que contabilizam as contribuições provenientes do estiramento das moléculas, de correcções não-harmónicas e de interacções vibratórias-rotacionais. A soma destas pequenas contribuições produz alterações significativas no calor específico de uma espécie gasosa, como se pode observar na Figura 4.24, principalmente, a temperaturas mais elevadas. Existem diversas referências a ambos os métodos como Rohsenow & Hartnett (1973), Chemkin Database (Kee *et al.*, 2003) e Burcat & Ruscic (2005) relativos a RRHO e Smith *et al.* (1999), Konnov (2000), Baulch (2004) e Burcat & Ruscic (2005) relativos a NRRAO.

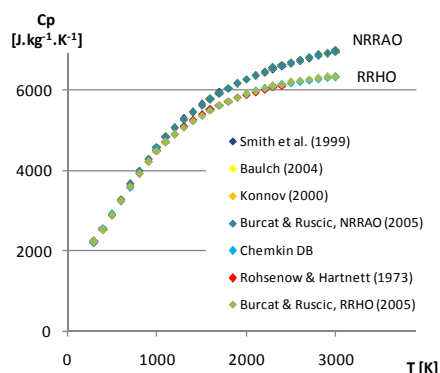


Figura 4.24: Calor específico a pressão constante para metano calculado através dos métodos RRHO e NRRAO.

Segundo Burcat & Ruscic (2005), todos os cálculos relativos a grandezas termodinâmicas são efectuados utilizando o método RRHO, excepto se houver informação molecular suficiente para utilizar o método NRRAO. Embora, o método de aproximação RRHO seja considerado como um standard para

espécies poliatômicas e adoptado em compilações de dados pela JANAF, TSIV, Thermodynamic Research Center, Stull e Westrum & Sinke, entre outros, o método NRRAO é considerado mais exacto.

A preponderância do calor específico é tão significativa que permite, em alguns casos, encontrar referências com a aplicação dos dois métodos mencionados. No entanto, sempre que se encontrem disponíveis, serão utilizados valores provenientes do método de aproximação NRRAO. Das referências, utilizou-se os coeficientes definidos por Smith *et al.* (1999) que definem dois polinómios. Estes dois polinómios, que algumas aplicações de modelação designam de *piecewise polynomial*, representam diferentes gamas de funcionamento, como já mencionado na secção 4.1.1.

4.2.3 Viscosidade

Segundo Newton (Bird *et al.*, 2006), considerando um sistema com duas placas de área A , afastadas uma distância Y , com um fluido entre elas que se encontra em repouso em $t = 0$, no instante seguinte, uma das placas começa a mover-se com uma velocidade constante v na direcção x . Com a evolução do tempo, o fluido adquire quantidade de movimento até atingir um perfil de velocidade em estado estacionário. Quando este estado é obtido, é necessária uma força F para o manter. Esta situação pode ser descrita pela equação, vulgarmente, conhecida como Lei da Viscosidade de Newton (Eq. 4.21) e todos os fluidos que se comportem segundo esta equação são conhecidos como Newtonianos.

$$\tau_{xy} = -\mu \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad \text{Eq. 4.21}$$

onde

τ_{xy} , representa F/A ; e

μ , representa o coeficiente de viscosidade (dinâmica).

Nos gases, a viscosidade é devida, principalmente, à difusão molecular que transporta quantidade de movimento entre as camadas do escoamento. A viscosidade não depende da pressão, mas varia proporcionalmente com a temperatura. Desta forma, a dependência entre a viscosidade molecular de cada espécie e a temperatura foi assumida como seguindo uma variação polinomial.

A bibliografia disponível (Rohsenow & Hartnett, 1973; Air Liquide, 1976 e Yaws *et al.*, 1976), apenas, fornece valores para este ajuste polinomial para espécies estáveis e em gamas de temperatura entre os 273 e os 1250 K ou os 1650 K. Para temperaturas superiores, e para outras espécies, os valores de viscosidade foram

estimados através dos métodos de estimativas de Chapman-Enskog, de Chung *et al.*, e de Lucas, apresentados por Reid *et al.* (1987).

Teoria de Chapman-Enskog

Esta teoria aplica-se, frequentemente, caso as moléculas se encontrem sujeitas a atracção ou repulsão mútuas, em virtude de forças intermoleculares. Existem quatro suposições particulares para a aplicação desta teoria:

- O gás tem de estar suficientemente diluído para apenas se considerar a ocorrência de colisões binárias (gases ideais);
- O movimento das moléculas durante a colisão pode ser descrito pela mecânica clássica;
- Apenas ocorrem colisões elásticas; e
- As forças intermoleculares apenas interagem entre o centro do núcleo das moléculas, isto é, a função de potencial intermolecular tem simetria esférica.

Apesar, destas restrições, Poling *et al.* (2001) declaram que a teoria se pode aplicar a gases poliatómicos, para qualquer temperatura.

O tratamento de Chapman-Enskog desenvolve relações integrais para o transporte de propriedades quando as interacções entre moléculas em colisão são descritas por uma função de potencial de energia, $\psi(r)$, que se descreve adiante (Eq. 4.22). De uma forma geral, a solução de primeira ordem para a viscosidade pode ser escrita como na Eq. 4.23, onde a dependência de temperatura do integral de colisão, Ω_v , é diferente para cada de $\psi(r)$.

$$\Psi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{Eq. 4.22}$$

$$\eta = 26,69 \frac{(M \cdot T)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad \text{Eq. 4.23}$$

Para aplicar a Eq. 4.23 é necessário determinar o diâmetro da colisão, σ , e o integral de colisão, Ω_v . Estes dois parâmetros podem ser determinados, respectivamente, através das Eq. 4.24 e 4.25 com o auxílio das Eq. 4.26 e 4.27. Na Eq. 4.23, a viscosidade, η , vem em μP , a massa molecular em g.mol^{-1} e a temperatura em K.

$$\sigma = 0,809 V_c^{1/3} \quad \text{Eq. 4.24}$$

$$\Omega_v = [A(T^*)^{-B}] + C[\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)] \quad \text{Eq. 4.25}$$

$$T^* = 1,2593 T_r \quad \text{Eq. 4.26}$$

$$T_r = T / T_c \quad \text{Eq. 4.27}$$

Onde V_c é o volume crítico em $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, $A = 1,16145$, $B = 0,14874$, $C = 0,52487$, $D = 0,77320$, $E = 2,16178$, $F = 2,43787$, T_r é a temperatura reduzida e T_c é a temperatura crítica, em K.

Método de Chung *et al.*

Estes autores introduziram algumas variações ao método geral, proveniente da teoria de Chapman-Enskog.

A Eq. 4.23 sofre alterações para Eq. 4.28, com as mesmas unidades, onde F_c pode ser determinado através da Eq. 4.29, com ω a representar o factor acêntrico (adimensional), μ_r a representar o momento dipolar adimensional, que poderia ser equiparado a um momento dipolar reduzido (e a poder ser calculado através de Eq. 4.30, com μ em debies) e κ a representar uma correcção especial para substâncias altamente polares (principalmente alcóois e ácidos). De uma forma geral κ pode ser calculado através de Eq. 4.31.

$$\eta = 40,785 \frac{F_c (M \cdot T)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad \text{Eq. 4.28}$$

$$F_c = 1 - 0,2756 \omega + 0,059035 \mu_r^4 + \kappa \quad \text{Eq. 4.29}$$

$$\mu_r = 131,3 \frac{\mu}{(V_c T_c)^{1/2}} \quad \text{Eq. 4.30}$$

$$\kappa = 0,0682 + 4,704 [(\# \text{ grupos OH}) / M] \quad \text{Eq. 4.31}$$

Método de Lucas

Substituindo a Eq. 4.24 em Eq. 4.23, e assumindo que V_c é proporcional a RT_c/P_c , pode-se determinar um coeficiente adimensional para a viscosidade, como se pode verificar na Eq. 4.32, onde ξ representa o inverso de uma viscosidade reduzida, em $(\mu\text{P})^{-1}$, com P_c em bar.

$$\xi = 0,176 \left(\frac{T_c}{M^3 P_c^4} \right)^{1/6} \quad \text{Eq. 4.32}$$

Segundo Poling *et al.* (2001), Lucas sugeriu que a equação reduzida da viscosidade η_r fosse representada por Eq. 4.33, onde F_p^0 e F_Q^0 representam factores de correcção para contabilizar efeitos de polaridade e efeitos quânticos.

$$\eta_r = \eta \xi = \left[0,807 T_r^{0,618} - 0,357 \exp(-0,449 T_r) + 0,340 \exp(-4,058 T_r) + 0,018 \right] \cdot F_p^0 \cdot F_Q^0 \quad \text{Eq. 4.33}$$

Para determinar F_p^0 é necessário um momento dipolar reduzido. Lucas definiu esta grandeza de uma forma diferente de Chung *et al.*, como se pode observar na Eq. 4.34.

$$\mu_r = 52,46 \frac{\mu^2 P_c}{T_c^2} \quad \text{Eq. 4.34}$$

Os valores de F_p^0 são determinados em função de μ_r e conforme o Quadro 4.56. O termo Z_c apresentado nas Eq. 4.36 e 4.37 encontra-se tabelado e representa o factor de compressibilidade crítica, definido da mesma forma que o factor de compressibilidade, na Eq. 4.7b (página 173), mas utilizando a pressão, temperatura e volume críticos.

Quadro 4.56: Equações para determinar F_p^0 em função de μ_r .

$0 \leq \mu_r < 0,022$	Eq. 4.35
$0,022 \leq \mu_r < 0,075$	Eq. 4.36
$0,075 \leq \mu_r$	Eq. 4.37

$$F_p^0 = 1 \quad \text{Eq. 4.35}$$

$$F_p^0 = 1 + 30,55 (0,292 - Z_c)^{1,72} \quad \text{Eq. 4.36}$$

$$F_p^0 = 1 + 30,55 (0,292 - Z_c)^{1,72} |0,96 + 0,1 (T_r - 0,7)| \quad \text{Eq. 4.37}$$

F_Q^0 só é calculado (Eq. 4.38) para os gases He, H₂ e D₂, onde Q assume o valor 1,38 para o He, 0,76 para H₂ e 0,52 para D₂. Em outros casos, assume valor unitário.

$$F_Q^0 = 1,22 Q^{0,15} \left\{ 1 + 0,00385 \left[(T_r - 12)^2 \right]^{1/M} \text{sign}(T_r - 12) \right\} \quad \text{Eq. 4.38}$$

Para o cálculo de F_Q^0 , $sign()$ significa que se deverá utilizar o valor +1 ou -1 em função do argumento de $sign()$ ser positivo ou negativo.

Verifica-se pelos métodos apresentados nesta secção que a viscosidade de uma mistura pode ser bastante complexa de determinar. Não existindo grande discrepâncias de abordagem nos métodos apresentados, algumas diferenças os distinguem. Considerando que qualquer um destes métodos pode ser aplicado em gases poliatômicos a qualquer temperatura, verificou-se que o método de Chung *et al.* é mais simples de implementar que o método de Lucas e inclui uma correcção para substâncias altamente polares que o método de Chapman-Enskog não considera. Desta forma foi utilizado o método de Chung *et al.* para estimativa da viscosidade.

4.2.4 Condutibilidade térmica

Segundo Bird *et al.* (2006), considerando um sistema com duas placas de área A à mesma temperatura T_0 , afastadas uma distância Y , com um bloco sólido entre elas com $t = 0$, no instante seguinte, uma das placas sobe de temperatura, para T_1 , que mantém. Com a evolução do tempo, a temperatura no bloco vai-se alterando até atingir um perfil de temperatura em estado estacionário. Em estado estacionário, é necessário uma transferência de calor constante para manter a diferença térmica entre as duas placas, $\Delta T = T_1 - T_0$.

Assim sendo, a transferência de calor por unidade de área é proporcional ao decréscimo de temperatura, ao longo da distância Y . Esta definição, também, é aplicável caso se substitua o sólido por líquido ou gás entre as duas placas (e se tomem as medidas adequadas para não ocorrer convecção nem radiação) e pode ser descrita por Eq. 4.39, onde a constante de proporcionalidade, k , é a condutibilidade térmica do material entre as duas placas.

$$q_y = -k \frac{\partial T}{\partial y} \quad \text{Eq. 4.39}$$

Segundo Bird *et al.* (2006), a Eq. 4.39 é a forma unidimensional da Lei da Condução de Calor de Fourier (transporte molecular de energia). Se houver variação de temperatura nas três direcções, a Eq. 4.39 assume a forma da Eq. 4.40.

$$q = -k \nabla T \quad \text{Eq. 4.40}$$

Segundo Reid *et al.* (1987), a condutibilidade térmica de um gás ideal é derivada de forma semelhante à viscosidade e à difusividade mássica. No entanto, ao contrário destas duas, a condutibilidade térmica é pouco precisa. Assim sendo, foi necessário levar em consideração a existência de uma gama de velocidades

moleculares mais alargada e a possibilidade das moléculas armazenarem energia em formas diversas da associada ao movimento de translação. Desta forma, Poling *et al.* (2001) apontam a relação de Chapman-Enskog como mais rigorosa, apresentada de forma já simplificada na Eq. 4.41.

$$\lambda = 2,63 \times 10^{-23} \frac{(T/M)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad \text{Eq. 4.41}$$

Onde

λ , condutibilidade térmica, em W.m⁻¹.K⁻¹;

T , temperatura, em K;

M , massa molecular, em kg.mol⁻¹;

σ , dimensão característica da molécula, em Å; e

Ω_v , integral de colisão (definido na Eq. 4.25).

O factor de Eucken apresentado na Eq. 4.42, também, deriva da relação de Chapman-Enskog (Eq. 4.23, na página 178). Este factor adimensional é discutido adiante, no Método de Eucken e assume o valor apresentado na Eq. 4.42 para gases monoatómicos, com η definido pela Eq. 4.23, com $C_v = 3/2 k$ onde k é a constante de Boltzmann.

$$\frac{\lambda M}{\eta C_v} = 2,5 \quad \text{Eq. 4.42}$$

Visto que a bibliografia disponível (Rohsenow & Hartnett, 1973; Air Liquide, 1976 e Yaws *et al.*, 1976) não fornece valores para o ajuste polinomial de espécies estáveis e com gama de temperatura até 2400 K, foi necessário recorrer à utilização de métodos de estimativas. Desta forma, apresentam-se adiante os Métodos de Eucken (clássico e modificado), o Método de Stiel & Thodos e o Método de Chung *et al.* Estes métodos encontram-se descritos em Reid *et al.* (1987) e Poling *et al.* (2001).

Modelo de Eucken

Segundo Reid *et al.* (1987), Eucken propôs que a Eq. 4.42 fosse modificada para poder descrever, também, gases poliatómicos. A modificação consistiu em calcular as contribuições da energia associada ao movimento de translação e da energia interna em termos separados (Eq. 4.43):

$$\frac{\lambda M}{\eta C_p} = f_{tr} \left(\frac{C_{tr}}{C_p} \right) + f_{int} \left(\frac{C_{int}}{C_p} \right) \quad \text{Eq. 4.43}$$

onde f_{tr} assume o valor $5/2$ já mencionado para os gases monoatômicos, C_{tr} assume o valor clássico de $3/2 R$ e C_{int} é, convenientemente, expresso como $C_v - C_{tr}$. Eucken atribuiu a f_{int} o valor de 1,0 e surge a Correlação de Eucken para gases poliatômicos (Eq. 4.44).

$$\frac{\lambda M}{\eta C_p} = 1 + \frac{2,25}{C_p / R} \quad \text{Eq. 4.44}$$

Modelo de Eucken Modificado

Outros investigadores (Reid *et al.*, 1987) sugeriram que as moléculas com estados de energia interna excitados deveriam ser consideradas como espécies químicas distintas. Nesse caso, a transferência de energia interna seria análoga a um processo de difusão. Este conceito conduz à Eq. 4.45, considerando M como a massa molecular, em kg.mol⁻¹, η como a viscosidade, em N.s.m⁻², ρ como a concentração molar, em mol.m⁻³ e D como coeficiente de difusão, em m².s⁻¹.

$$f_{int} = \frac{M\rho D}{\eta} \quad \text{Eq. 4.45}$$

Através de Eq. 4.23 (página 178) e Eq. 4.58 (página 186), pode-se atribuir a f_{int} o valor de 1,32 e, ainda, considerar que f_{int} é independente da temperatura. Neste caso, a Correlação de Eucken Modificada assume a forma da Eq. 4.46.

$$\frac{\lambda M}{\eta C_p} = 1,32 + \frac{1,77}{C_p / R} \quad \text{Eq. 4.46}$$

No entanto, ambas as correlações de Eucken resultam em Eq. 4.42, quando C_p assume o valor $3/2 R$. Considerando que a correlação modificada apresenta, normalmente, valores de condutibilidade térmica superiores, os resultados experimentais encontram-se, tendencialmente, entre o valor calculado em ambas as correcções.

Modelo de Stiel & Thodos

Este modelo é uma nova adaptação dos modelos de Eucken para gases não polares. Segundo Poling *et al.* (2001), Stiel & Thodos sugerem um compromisso entre Eq. 4.44 e 4.46, como se mostra na Eq. 4.47.

$$\frac{\lambda M}{\eta C_p} = 1,15 + \frac{2,03}{C_p / R} \quad \text{Eq. 4.47}$$

No entanto, este método parece ser o mais adequado, no que respeita à exactidão, visto que o factor de Eucken, determinado por Eq. 4.42, obtém valores que se posicionam entre Eq. 4.44 e 4.46 e, consequentemente, mais próximos do valor experimental.

Método de Chung *et al.*

Este método propõe nova adaptação do factor de Eucken, associando uma adaptação de outro método com a Eq. 4.28 (página 179):

$$\frac{\lambda M}{\eta C_p} = \frac{3,75 \Psi}{C_p / R} \quad \text{Eq. 4.48}$$

onde as variáveis Ψ , α , β , Z assumem a forma, respectivamente, das Eq. 4.49 a 4.51.

$$\Psi = 1 + \alpha \left[\frac{0,215 + 0,28288 \alpha - 1,061 \beta + 0,26665 Z}{0,6366 + \beta Z + 1,061 \alpha \beta} \right] \quad \text{Eq. 4.49}$$

$$\alpha = (C_p / R) - 3/2 \quad \text{Eq. 4.50}$$

$$\beta = 0,7862 - 0,7109 \omega + 1,3168 \omega^2 \quad \text{Eq. 4.51}$$

$$Z = 2,0 + 10,5 T_r^{-2} \quad \text{Eq. 4.52}$$

O termo β é uma correlação empírica para $(f_{int})^{-1}$, segundo a Eq. 4.45, e para aplicação a gases não polares. Para gases polares, β é especificado para cada espécie.

Para valores grandes de Z , Ψ reduz-se à Eq. 4.53.

$$\Psi = 1 + 0,2665 \frac{\alpha}{\beta} \quad \text{Eq. 4.53}$$

Caso o composto seja polar e não exista um β disponível, é possível utilizar o valor 1,32 para f_{int} em $(f_{int})^{-1}$. Desta forma, este método reduz-se ao Modelo de Eucken Modificado.

Segundo Poling *et al.* (2001), a Correlação de Eucken (Eq. 4.44) tende a subestimar o valor de λ e a Correlação de Eucken Modificada (Eq. 4.46) sobrestima o valor de λ . A equação de Stiel & Thodos apresenta resultados de λ entre as duas formas de Eucken. A modificação de Chung *et al.* (Eq. 4.48) permite calcular o factor de Eucken (Eq. 4.42) de forma a apresentar uma

tendência correcta em função da temperatura, excepto para compostos polares, com valores de λ muito próximos dos experimentais. No entanto, a modificação de Chung *et al.* torna o processo de cálculo mais pesado e necessita de dados adicionais. Em resumo, no presente trabalho adoptou-se o modelo Stiel & Thodos para os cálculos de condutibilidade térmica.

4.2.5. Difusividade mássica

Considere-se uma placa horizontal de sílica, de área A e espessura Y , em contacto com o ar em ambos os lados e que a sílica não é permeável ao ar. Suponha-se que em $t = 0$ o ar abaixo da placa é substituído, instantaneamente, por hélio, ao qual a sílica é permeável (Bird *et al.*, 2006).

Nesta situação, o hélio começa a penetrar através da sílica devido ao seu movimento molecular e acaba por surgir acima da placa, misturando-se com o ar. Este transporte molecular, de uma substância relativamente a outra, é conhecido como difusividade mássica.

Neste sistema, considerando o hélio como espécie A e a sílica como espécie B , as concentrações são definidas pelas fracções mássicas ω_A e ω_B . Nestas condições, o caudal mássico de hélio, por unidade de área, é proporcional à fracção mássica dividida pela espessura da placa, como se pode observar na Eq. 4.54.

$$j_{Ay} = -\rho D_{AB} \frac{\partial \omega_A}{\partial y} \quad \text{Eq. 4.54}$$

Segundo Bird *et al.* (2006), na Eq. 4.54, a densidade do sistema sílica-hélio é representada por ρ , a difusividade do sistema é representada pelo factor de proporcionalidade D_{AB} . Esta equação é a forma unidimensional da 1ª Lei da Difusão de Fick. Esta lei apresenta na Eq. 4.55 a sua forma tridimensional.

$$j_A = -\rho D_{AB} \nabla \omega_A \quad \text{Eq. 4.55}$$

Segundo Chapman-Enskog (Reid *et al.*, 1987), que derivaram a Eq. 4.56, para determinar os coeficientes de difusão para um sistema binário de gás, a teoria resulta da solução de equação de Boltzmann, tal como já tinha acontecido para a viscosidade e para a condutibilidade térmica.

$$D_{AB} = \frac{3}{16} \frac{(4\pi RT / M_{AB})^{1/2}}{N_0 \pi \sigma_{AB}^2 \Omega_D} f_D \quad \text{Eq. 4.56}$$

Nesta equação, M_A e M_B representam, respectivamente, a massa molecular das espécies A e B , M_{AB} é determinado através da Eq. 4.57, N_0 é a quantidade de moléculas numa mole (número de Avogadro), R é a constante dos gases

perfeitos, T é a temperatura absoluta, Ω_D é o integral de colisão para a difusão, σ_{AB} é a distância característica e f_D é um termo de correcção da ordem da unidade.

$$M_{AB} = 2 \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 4.57}$$

Segundo Reid *et al.* (1987), caso M_A seja da mesma ordem de M_B , f_D encontra-se entre 1,0 e 1,02, independentemente da composição ou das forças intermoleculares.

Se f_D for escolhido como unitário e N_0 definido através lei dos gases perfeitos, a difusividade da espécie A na espécie B pode ser definida através da Eq. 4.58, com D_{AB} em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, T em K, P em bar e σ_{AB} em Å.

$$D_{AB} = \frac{0,00266 T^{3/2}}{PM_{AB}^2 \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad \text{Eq. 4.58}$$

Método do Potencial 12-6 de Lennard-Jones

Como mencionado anteriormente, a Eq. 4.22 (página 178) é uma correlação bastante utilizada para relacionar a energia intermolecular (Ψ) entre duas moléculas com a distância entre elas.

Para utilizar a Eq. 4.58, tem de existir uma relação que permita obter σ_{AB} a partir de σ_A e σ_B . A forma desta relação, para este método, é apresentada na Eq. 4.59. Da mesma forma, o cálculo de Ω_D (Eq. 4.55) depende de uma temperatura corrigida (Eq. 4.61) que, por sua vez, depende de ε_{AB} . Assim sendo, também é necessário existir uma relação que permita obter ε_{AB} a partir de ε_A e ε_B (Eq. 4.62). No Quadro 4.57 apresentam-se os coeficientes a utilizar na Eq. 4.60.

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad \text{Eq. 4.59}$$

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad \text{Eq. 4.60}$$

$$T^* = kT / \varepsilon_{AB} \quad \text{Eq. 4.61}$$

$$\frac{\varepsilon_{AB}}{k} = \left(\frac{\varepsilon_A}{k} \frac{\varepsilon_B}{k} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 4.62}$$

Quadro 4.57: Coeficientes a utilizar no cálculo de Ω_D (Eq. 4.60).

$A = 1,06036$	$E = 1,03587$
$B = 0,15610$	$F = 1,52996$
$C = 0,19300$	$G = 1,76474$
$D = 0,47635$	$H = 3,89411$

Segundo Reid *et al.* (1987), embora a Eq. 4.58 seja adequada para difusão de gases não polares, esféricos e com moléculas monoatómicas, e a Eq. 4.22 (página 178) seja, essencialmente, empírica, tal como as definições nas Eq. 4.59 a 4.62, este método apresenta bons resultados numa gama alargada de temperaturas.

Método de Brokaw

Poling *et al.* (2001) mencionam que Brokaw sugeriu um método alternativo para estimar os coeficientes de difusão para misturas binárias com componentes polares. Embora seja utilizada a Eq. 4.56, a definição do integral de colisão definido na Eq. 4.60 é, agora, definido pela Eq. 4.63, mantendo-se a definição da temperatura corrigida da Eq. 4.61.

$$\Omega_D = \Omega_D [Eq. 4.60] + \frac{0,19 \delta_{AB}^2}{T_*} \quad Eq. 4.63$$

Surge, então, um novo parâmetro (δ) definido pela Eq. 4.64 e as restantes definições são, agora, efectuadas com base nas Eq. 4.62 e 4.64 a 4.68, onde μ_p é o momento dipolar, V_b é o volume molar líquido no ponto de ebulição, em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, e T_b é o ponto de ebulição a 1 atm, em K.

$$\delta = \frac{1,94 \times 10^3 \mu_p^2}{V_b T_b} \quad Eq. 4.64$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 1,18 \cdot (1 + 1,3 \delta^2) \cdot T_b \quad Eq. 4.65$$

$$\sigma = \left(\frac{1,585 V_b}{1 + 1,3 \delta^2} \right)^{1/3} \quad Eq. 4.66$$

$$\delta_{AB} = (\delta_A \delta_B)^{1/2} \quad Eq. 4.67$$

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A \sigma_B)^{1/2} \quad Eq. 4.68$$

De notar que o efeito polaridade se encontra, exclusivamente, relacionado com o momento dipolar (μ_p).

Método de Wilke & Lee

Este método não difere do anterior, em termos de conceito, mas propõe diferentes definições para os parâmetros a utilizar.

Neste caso, a difusividade mássica é definida pela Eq. 4.69, mas os parâmetros que a constituem são definidos tal como no último método apresentado, excepto para os parâmetros definidos pelas Eq. 4.70 e 4.71, ficando as relações binárias a cargo, respectivamente, das Eq. 4.59 e 4.62 e voltando Ω_D a ser definido pela Eq. 4.60.

$$D_{AB} = \frac{\left[3,03 - \left(0,98 / M_{AB}^{1/2}\right)\right] \times 10^{-3} T^{3/2}}{PM_{AB}^2 \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad \text{Eq. 4.69}$$

$$\sigma = 1,18 V_b^{1/3} \quad \text{Eq. 4.70}$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 1,15 T_b \quad \text{Eq. 4.71}$$

Método de Fuller *et al.*

Segundo Poling *et al.* (2001), estes autores modificaram a Eq. 4.58 para a Eq. 4.72, onde os termos são definidos como na Eq. 4.69 e Σ_v é determinado, para cada componente, através da adição dos volumes de difusão atómica.

$$D_{AB} = \frac{0,00143 T^{1,75}}{PM_{AB}^2 \left[(\Sigma_v)_A^{1/3} + (\Sigma_v)_B^{1/3} \right]^2} \quad \text{Eq. 4.72}$$

Quadro 4.58: Valores atómicos e moleculares para cálculo do Σ_v .

Incrementos de volume para difusão		Volume para difusão para moléculas simples	
Carbono - C	15,90	Árgon - Ar	16,20
Hidrogénio - H	2,31	Hidrogénio - H ₂	6,12
Oxigénio - O	6,11	Azoto - N ₂	18,50
Azoto - N	4,54	Monóxido de carbono - CO	18,00
		Dióxido de carbono - CO ₂	26,90
		Amónia - NH ₃	20,70
		Água - H ₂ O	13,10

Caso a espécie em causa se encontre no lado direito do Quadro 4.58, respeitante às moléculas simples, o valor Σ_r dessa espécie é obtido directamente. As restantes espécies deverão ser calculadas através da Eq. 4.73.

$$\Sigma_p = C \times a + H \times b + O \times c + N \times d \quad \text{Eq. 4.73}$$

Onde C , H , O , e N assumem os valores definidos no lado esquerdo do Quadro 4.58 e a , b , c e d representam a quantidade de ocorrências desse átomo na molécula em causa.

Segundo Poling *et al.* (2001), a maior parte dos investigadores escolhe o potencial de Lennard-Jones pela sua simplicidade, onde determinar os valores de σ e ε se verifica o problema de maior dificuldade na aplicação deste método. É importante que a fonte destes valores seja a mesma. Brokaw propõe relações diferentes (Eq. 4.65 e 4.66), mais adequadas para gases polares. No entanto, este pressuposto não se verifica em todos os casos estudados por diversos investigadores (Reid *et al.*, 1987, e Poling *et al.*, 2001). Segundo os mesmos investigadores, o procedimento de Fueller *et al.* apresenta o menor desvio relativamente a valores experimentais, embora o método de Wilke-Lee, também, se apresente adequado.

Como todos os métodos apresentam alguns casos em que os resultados apresentam baixa concordância com os valores experimentais (Reid *et al.*, 1987, e Poling *et al.*, 2001), foi escolhido e utilizado o método do potencial de Lennard-Jones pela sua simplicidade.

4.3 Ensaio numéricos

Para se obter uma solução computacional a partir de uma aplicação de dinâmica de fluidos computacional é necessário definir uma malha de cálculo que represente o volume de controlo a estudar, bem como escolher diversos modelos indispensáveis à adequada definição do caso a estudar, mais concretamente a definição dos modelos de turbulência e de transferência de energia. Também se reveste de extrema importância acompanhar, de forma crítica, a evolução da solução computacional, visto que não raras vezes têm de ser criados constrangimentos à solução para que a aproximação inicial à solução do problema permita uma melhor e mais célere resolução do mesmo.

O pacote da aplicação de dinâmica de fluidos computacional Fluent é constituído por três aplicações: 2 preprocessadores e 1 *solver*. Os preprocessadores (Gambit v2.2.30 e TGrid v4.0.16) permitem definir de forma adequada a malha computacional (volumes finitos) a utilizar no *solver* (Fluent v6.2.16). Desta forma, é necessário passar por três fases distintas para a obtenção de uma solução. No

Quadro 4.59 pode-se observar a descrição das principais tarefas efectuadas em cada uma das aplicações.

Quadro 4.59: Principais tarefas efectuadas nas diferentes aplicações do pacote Fluent.

Aplicação	Tarefa
Gambit v2.2.30	Criação da geometria do volume de controle;
	Definição do número de nós em cada aresta da geometria; e
	Criação da malha de superfície.
TGrid v4.0.16	Criação da malha de volume; e
	Conversão dos constrangimentos internos da malha para zona de fluido.
Fluent v6.2.16	Definição das condições de fronteira;
	Activação dos modelos e implementação do mecanismo cinético;
	Definição do cálculo das propriedades físicas da mistura; e
	Cálculo da solução.

4.3.1 Malha computacional

Os volumes de cálculo utilizados apresentam uma configuração tetraédrica e como parâmetros relevantes na criação da malha computacional encontram-se o volume dos tetraedros e a respectiva distribuição.

A adequação da malha computacional ao problema proposto, bem como a independência da solução relativamente à malha, foram as principais dificuldades encontradas. Para resolver estes problemas foram testadas diversas malhas através da simulação do caso com maior admissão de caudal (caudal mássico de metano de 0,0141 g/s e $\phi = 0,8$).

O estudo da malha computacional foi, inicialmente, efectuado através de um escoamento isotérmico. Esta abordagem revelou-se pouco adequada visto que sendo a parede do queimador, à volta das agulhas, a única fronteira sólida do sistema, as restantes fronteiras seriam definidas arbitrariamente.

As localizações dessas fronteiras, por via de um escoamento isotérmico, acabaram por se revelar demasiado próximas da zona de chama, visto que a temperatura tem uma grande influência na velocidade e volume dos gases, resultando em perfis do escoamento que não se encontravam completamente definidos dentro dessas fronteiras.

A solução passou por realizar os testes com um escoamento reactivo à temperatura de trabalho. Esta situação conduziu a uma demora bastante superior na realização dos diversos testes da malha, visto que as iterações necessárias para

a estabilidade da solução, bem como o número de equações a resolver por unidade do volume de controle, foram bastante superiores.

Reticulação do domínio

As primeiras malhas computacionais apresentavam perfis de temperatura bastante distintos da emissão de radiação, no espectro visível, do caso experimental, conclusão que se obteve por verificação visual da altura de chama. A Figura 4.25 mostra uma vista geral de um exemplo de malha de superfície e a Figura 4.26 mostra o pormenor da zona que representa as agulhas do queimador (127 injectores).

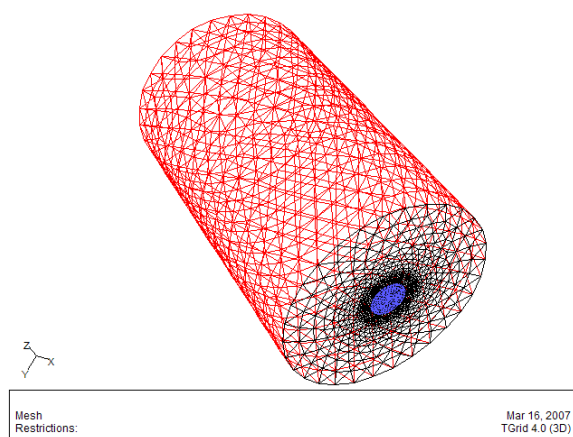


Figura 4.25: Vista geral da malha computacional.

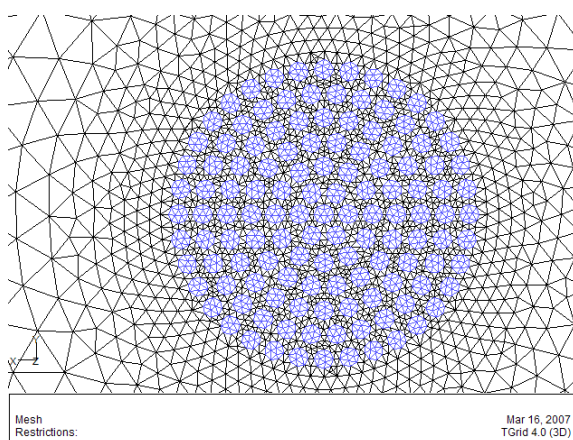


Figura 4.26: Pormenor da zona que representa as agulhas do queimador (*Inlet*).

Considerando que a malha de volume tem uma distribuição idêntica à da malha de superfície, foi necessário assegurar que a elevada reticulação da zona das

agulhas, à superfície, se mantivesse até uma determinada cota do volume de controlo.

Desta forma, foram criadas superfícies (cilindros concêntricos) no interior do volume para assegurar a continuidade de uma reticulação fina da malha na zona do queimador. A utilização de duas destas superfícies permitiu criar três zonas de diferente reticulação, que permitem uma menor reticulação da malha em direcção à periferia do volume de controlo (Figura 4.27). Assim, foram definidas uma primeira zona de elevada reticulação dentro do cilindro interior, uma segunda zona com reticulação intermédia entre o cilindro interior e o cilindro intermédio e uma terceira zona, de reticulação mais esparsa, entre o cilindro intermédio e a fronteira do domínio.

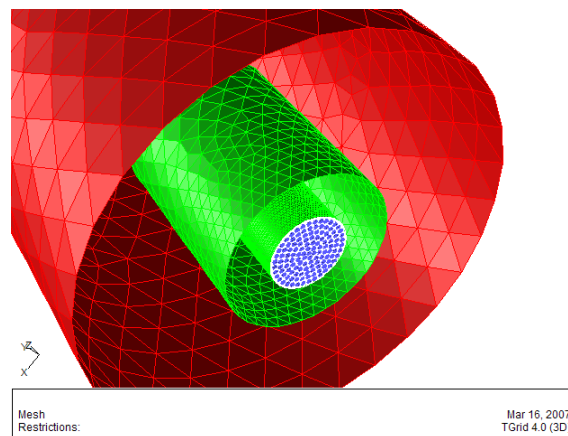


Figura 4.27: Constrangimentos internos.

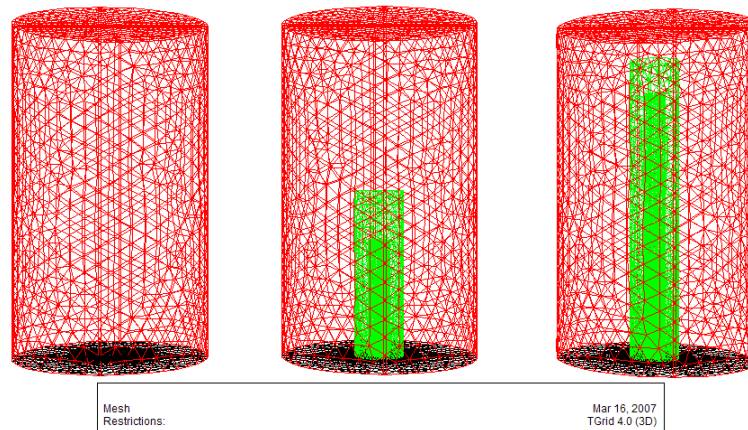


Figura 4.28: Propostas para a altura dos constrangimentos internos (malhas 1oct4_h300_r90, respectivamente, MR1, MR2 e MR3).

Com a aplicação desta técnica, foram propostas três malhas, cujas diferenças assentaram na cota até onde se prolongavam as duas superfícies de constrangimento da malha: a primeira (MR1) sem qualquer constrangimento; a segunda (MR2) apresenta os cilindros interior e intermédio com, respectivamente, 105 e 150 mm; e a terceira (MR3) apresenta os cilindros até próximo do topo do volume de controlo, com 240 e 270 mm. Apresenta-se, na Figura 4.28 (página ao lado), a visualização destas 3 propostas.

Mostra-se, no Quadro 4.60, as características relevantes das malhas produzidas para este estudo.

Quadro 4.60: Características relevantes das malhas produzidas para o estudo da reticulação junto ao queimador.

Características	MR1	MR2	MR3
Diâmetro [mm]		180	
Altura [mm]			
Total		300	
Cilindro intermédio	0	150	270
Cilindro interior	0	105	240
Número de células	13.486	32.482	72.068

Este estudo permitiu quantificar o esforço computacional, exigido por cada uma das malhas propostas, com processamento em série (*vide* Anexo F) através da determinação do tempo de cálculo de cada caso (Quadro 4.61).

Quadro 4.61: Resultados das malhas Nul, Med e Big para o estudo da reticulação junto ao queimador.

Características	MR1	MR2	MR3
Número de células	13.486	32.482	72.068
Tempo por iteração [s]	2,98	7,85	19,39
Número de iterações para obter solução	5.732	9.576	10.013
Tempo para obtenção da solução [s]	4h44m41,36s	20h52m51,06s	53h55m52,07s

Estudando a Figura 4.29 (página seguinte), onde se apresentam os perfis radiais de temperatura (em corte longitudinal a passar pelo centro do domínio) obtidos para as três propostas, é possível perceber que a malha MR1 apresenta uma solução bastante distinta das outras propostas (MR2 e MR3).

Assim, excluindo a malha MR1, os resultados de MR2 e MR3 são bastante semelhantes. De notar que, os perfis de velocidade (não mostrados) sofreram o mesmo tratamento e apresentam resultados semelhantes.

Considerando que a reticulação de elevada densidade em todo o domínio não se verifica adequada, por produzir uma malha computacional com demasiadas células (acima de 1 milhão) e que se verificaria impossível de resolver em tempo útil com os recursos computacionais disponíveis, e que os resultados de MR2 e MR3 são semelhantes, foi escolhida a solução com cilindros interior e intermédio de, respectivamente, 105 e 150 mm para aplicação no restante problema (MR2).

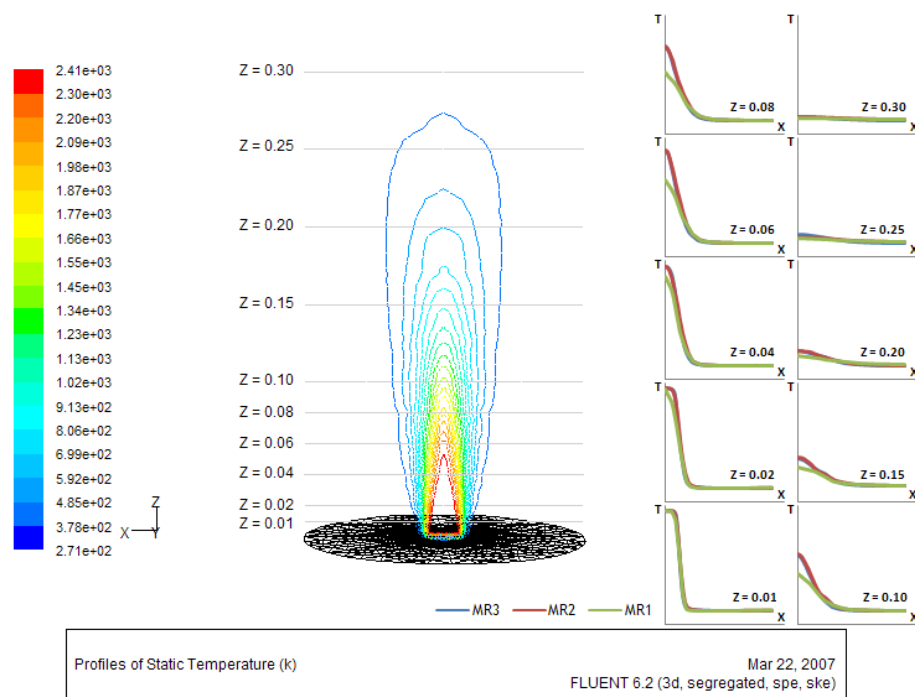


Figura 4.29: Perfis radiais de temperatura, em diversas cotas da geometria, para as três propostas de constrangimento interno (MR1, MR2 e MR3).

Através deste estudo foi possível obter uma solução de compromisso entre uma grande reticulação do domínio e um menor esforço computacional.

Localização das fronteiras

O problema da localização da fronteira do sistema, no que respeita à altura e ao diâmetro, não ficou resolvido pela definição dos contrangimentos internos da malha.

Quadro 4.62: Características relevantes das malhas produzidas para o estudo da localização das fronteiras do domínio computacional.

Características	MD1	MR2	MD3
Diâmetro [mm]	120	180	240
Altura [mm]	200	300	400
Número de células	25.793	32.482	42.465

Para resolver este problema foram criadas diversas malhas com diferentes alturas e diâmetros para escolher a malha com menor volume que permitisse obter os resultados pretendidos, ou seja, completa definição dos escoamento no menor volume. Desta forma, foram consideradas alturas de 200, 300 e 400 mm e diâmetros de 120, 180 e 240 mm, conforme Quadro 4.62.

Das imagens anteriores é possível verificar que o escoamento ainda não se encontra completamente formado para a proposta MD1, no entanto para as malhas de maiores dimensões (MR2 e MD3), os resultados são muito mais próximos. Este fenómeno é observável nos vectores de velocidade (Figura 4.30), nos percursos percorridos (*trace*) pelas espécies químicas (Figura 4.31) e na temperatura (Figura 4.32).

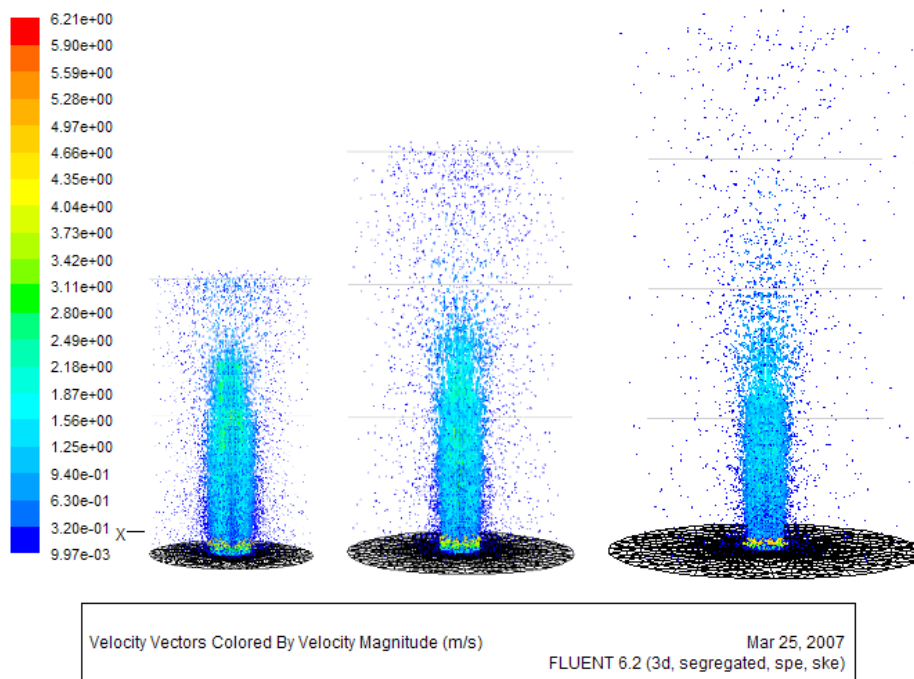


Figura 4.30: Vectores de velocidade para as três propostas de dimensão do domínio computacional, para o caso com maior admissão de caudal (MD1, MR2 e MD3).

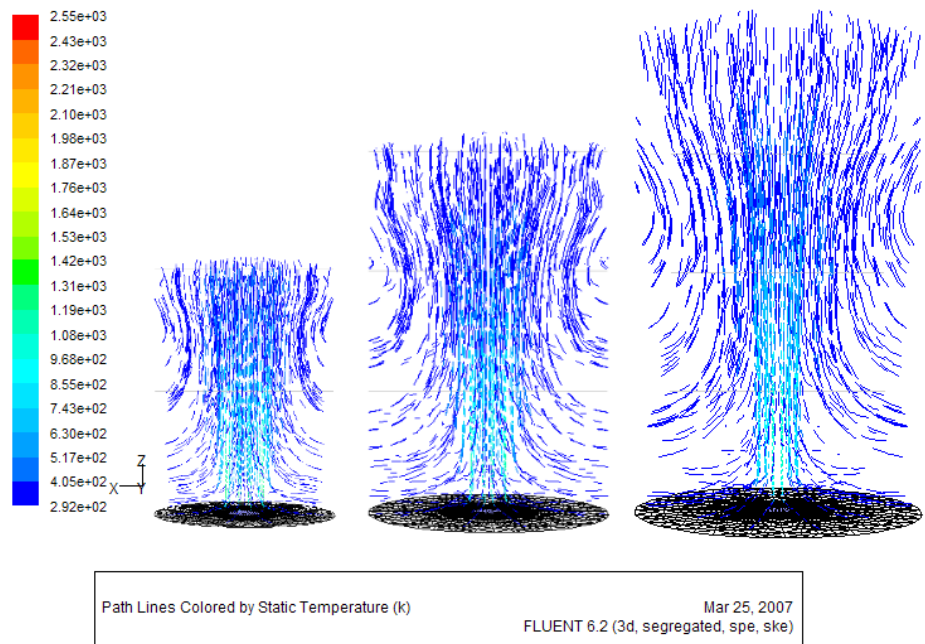


Figura 4.31: Percurso das espécies provenientes da fronteira OUTLET_SIDE para as três propostas de dimensão do domínio computacional, para o caso com maior admissão de caudal (MD1, MR2 e MD3).

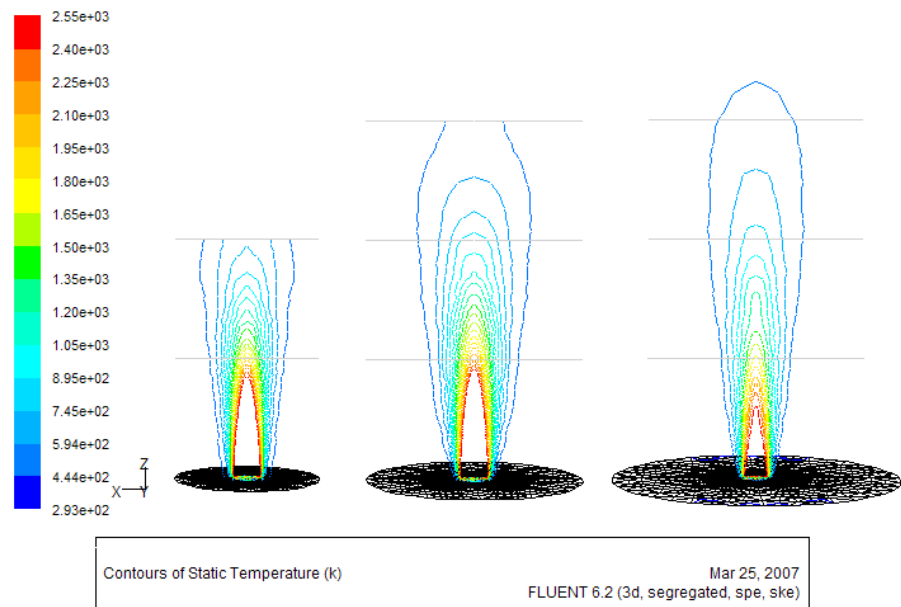


Figura 4.32: Perfis de temperatura para as três propostas de dimensão do domínio computacional, para o caso com maior admissão de caudal (MD1, MR2 e MD3).

Através da escolha da malha MR2 são obtidas as vantagens mencionadas nesta secção e na secção anterior conseguindo, assim, assegurar a independência dos resultados relativamente à malha computacional.

4.3.2 Critérios de convergência

Não existe uma regra universal que permita avaliar a convergência de uma solução numérica (Fluent UG, 2005) e existem muitos factores que condicionam a decisão de declarar uma solução como concluída quando se resolve uma simulação de CFD.

A estabilidade do resultado que se pretende obter através da resolução do problema verifica-se ser mais importante que os parâmetros utilizados para a obtenção dessa mesma solução.

A convergência de uma solução computacional é um problema em todas aplicações de CFD (Fluent News, 2001). Isto deve-se à natureza iterativa dos procedimentos utilizados para obtenção dessa mesma solução. Esta iteratividade é necessária devido à não-linearidade das equações que regem o escoamento, a transferência de calor e os respectivos processos associados.

No decurso da resolução do algoritmo iterativo, o fecho do balanço em cada célula é um valor pequeno, não nulo, que em circunstâncias normais, diminui com a progressão da solução (Fluent News, 2001). Este valor é denominado resíduo. Num computador com precisão infinita, os resíduos tendem para zero à medida que a solução converge. Num computador real, os resíduos diminuem até um determinado valor (*round-off*) e posteriormente deixam de sofrer alterações (*level out*).

Num escoamento com reactividade as equações de transporte abrangem a conservação da massa, a conservação de movimento, a turbulência, a energia e as reacções químicas (Fluent Notes, 2006a) consideradas no mecanismo utilizado. Por defeito, o critério de convergência para os resíduos dessas equações encontra-se definido para 10^{-3} excepto para as equações de energia e do modelo de radiação P-1 (definido na página 207) e que são definidos como 10^{-6} (Fluent UG, 2005).

Embora a diminuição dos resíduos seja um bom método para controlar a evolução da solução numérica, não é, no entanto, o único indicador de convergência. Uma solução verdadeiramente convergente não sofre alterações dos resíduos com as iterações sucessivas. Este tipo de convergência, por vezes definido como convergência ao nível da precisão da máquina, demora, consideravelmente, mais tempo a ser alcançado podendo, muito provavelmente, encontrar-se estar bem para lá das necessidades do caso a resolver.

Desta forma, entendeu-se necessário estimar a independência dos resultados relativamente ao critério de convergência. Para isso, foi utilizado o caso de teste já mencionado (página 190).

Partindo de uma solução existente, foi imposta uma temperatura de 3000 K a todo o volume de controle e permitiu-se a convergência da solução variando o critério de convergência para a equação de energia. Os critérios definidos para os resíduos foram 10^{-4} e 10^{-5} .

Considerando, apenas, a convergência decorrente da redução dos resíduos abaixo dos critérios definidos, a convergência da solução foi obtida para o critério de 10^{-4} mas não para o critério de 10^{-5} . É de salientar que apesar da obtenção de convergência para o critério de 10^{-4} , os resíduos ainda apresentavam comportamento decrescente, o que indicia uma solução não estável. Já para o critério de 10^{-5} a convergência não foi obtida, verificando-se, no entanto, que a os resíduos deixaram de apresentar variações.

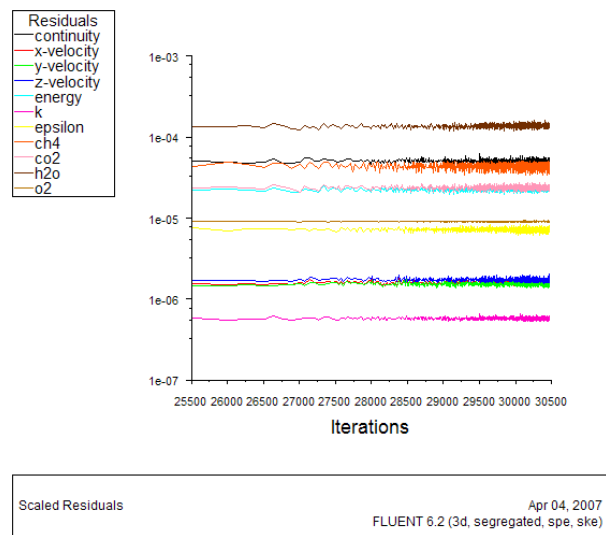


Figura 4.33: Resíduos relativos ao cálculo de 20.000 iterações para obtenção de convergência numérica numa simulação (*level out*).

Assim, a convergência com o critério de 10^{-5} foi definida pela estabilidade dos resíduos controlados e de forma a confirmar a existência de convergência numérica (*level out*) da solução foram resolvidos 3 casos idênticos através do cálculo de 5.000, 10.000 e 20.000 iterações, em que nenhum dos casos atinge um nível de resíduos abaixo dos critérios de convergência mas todos apresentam estabilidade nos resíduos (Figura 4.33).

A comparação dos 4 casos resolvidos foi efectuada através dos perfis de velocidade e temperatura obtidos na linha delimitada pelos pontos centrais do fundo e do topo do domínio computacional, normal aos injectores.

As Figuras 4.34 e 4.35 representam, respectivamente, os perfis de velocidade e temperatura para as 4 condições de convergência utilizadas. Nestas figuras é possível verificar que a convergência com critério de 10^{-4} (*round-off*) não é suficiente para a resolução do problema e que o critério de 10^{-5} com 5.000 iterações também não apresenta uma solução estável, apesar dos resíduos não apresentarem variações. Estas diferenças são mais facilmente constatadas nos perfis de temperatura. As soluções que utilizaram o critério de 10^{-5} e foram deixadas a iterar 10.000 e 20.000 vezes apresentam uma perfeita sobreposição dos perfis em qualquer uma das grandezas analisadas.

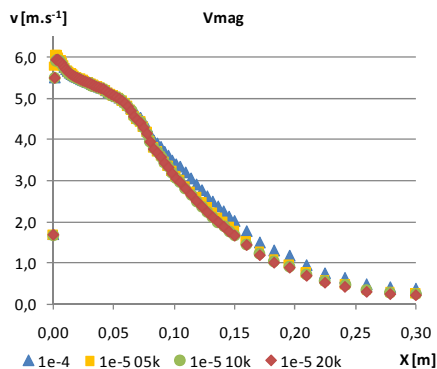


Figura 4.34: Perfis de velocidade na linha central do domínio computacional para os critérios de convergência.

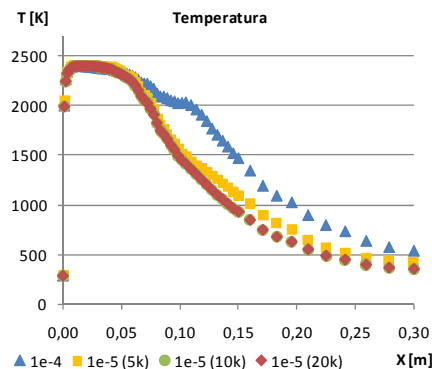


Figura 4.35: Perfis de temperatura na linha central do domínio computacional para os critérios de convergência.

Existem diversos factores que podem dificultar a obtenção de convergência com os parâmetros definidos por defeito, entre os quais:

- A baixa qualidade da malha computacional. Segundo TGrid UG (2004), uma malha tetraédrica não deverá ter células com excentricidade superior a 0,9. A malha utilizada neste trabalho apresenta 6 células, num total de 32.482, com excentricidade entre 0,75 e 0,9 (cerca de 0,0185%);
- A utilização de esquemas de discretização de segunda ordem. Neste trabalho só foram utilizados esquemas de discretização de primeira ordem que, segundo Chilka e Kulkarni (2005), não melhoram os resultados mas facilitam a convergência;

- A utilização de parâmetros muito elevados nos factores de relaxação da solução. Este parâmetro é utilizado para estabilizar o processo iterativo e é definido pela Eq. 4.74 (Fluent Notes, 2006b). Fluent UG (2005) ainda propõem a redução do parâmetro até 0,5.

$$\phi_{p_n} = \phi_{p_{n-1}} + \alpha \Delta \phi_p \quad \text{Eq. 4.74}$$

- A possibilidade de existência de um comportamento instável no escoamento. Segundo Chilka e Kulkarni (2005), existem casos em que o escoamento turbulento é instável por inerência e esses casos deverão ser resolvidos em modo transiente; e
- A utilização de mecanismos referentes a uma cinética muito rígida (*stiff chemistry*). A utilização de reacções químicas no escoamento pode ter um impacto enorme no escoamento, conduzindo a um modelo onde exista um emparelhamento forte entre os balanços de massa/movimento e as equações de transporte das espécies químicas, o que é particularmente verdade em casos de combustão, onde as reacções provocam uma grande libertação de energia e consequentes alterações de densidade e aceleração no escoamento (Fluent UG, 2005).

Com vista ao melhoramento do processo de convergência, foram efectuadas alterações, no sentido de cumprir os três primeiros pontos mencionados acima, sem alterações. Os dois últimos pontos são circunstâncias do trabalho que se pretende fazer e não podem ser modificados.

Desta forma, optou-se por aceitar uma solução numérica como convergente após 10.000 iterações sobre a estabilização dos resíduos.

4.3.3 Turbulência

Os escoamentos turbulentos são caracterizados por campos de variações de velocidade. Este conjunto de flutuações influenciam outras grandezas como a continuidade, a energia e as concentrações, criando flutuações nas quantidades dessas grandezas. Como essas flutuações podem ocorrer numa escala muito pequena com grande frequência, acabam por ter um esforço computacional muito elevado para utilização prática em cálculos de engenharia (Fluent UG, 2005).

Ainda não existe um modelo de turbulência que permita resolver este problema para todas as condições de escoamentos (Chilka & Kulkarni, 2005).

Em contrapartida, as equações de conservação instantâneas podem ser escritas em termos médios no espaço e no tempo, ou trabalhadas para remover os

fenómenos de pequena escala, resultando num conjunto de equações mais fácil de resolver computacionalmente. No entanto, estas equações modificadas contém variáveis adicionais desconhecidas e são necessários modelos de turbulência para as determinar (Fluent UG, 2005).

As abordagens computacionais para o cálculo da turbulência dividem-se em 3 grupos: RANS, LES e DNS cujas principais características se apresentam no Quadro 4.63 (Fluent Notes, 2006c).

Quadro 4.63: Principais características dos grupos de modelos de turbulência (Fluent Notes, 2006c).

Denominação	Características
Modelos RANS (<i>Reynolds-Averaged Navier-Stokes</i>)	Resolução das equações de Navier-Stokes (N-S) quer em média espacial quer temporal. Modelação de todas as escalas turbulentas. A abordagem mais utilizada para resolver escoamentos industriais.
LES (<i>Large Eddy Simulation</i>)	Resolve as equações de N-S em média espacial. Os turbilhões de maior dimensão são resolvidos directamente, mas os turbilhões de dimensão inferior à malha são modelados.
DNS (<i>Direct Numerical Simulation</i>)	Teoricamente, todos os escoamentos turbulentos podem ser simulados através da resolução numérica das equações completas de N-S. Resolve todas as gamas de turbilhões. Não é necessário modelar, mas o custo em tempo e recursos é proibitivo, verificando-se pouco prático para escoamentos industriais.

Nota: Um escoamento que não utilize um destes grupos de modelos de turbulência é, por definição, laminar e definido como LAM.

Desta forma, a escolha do modelo de turbulência a utilizar recaiu sobre um dos modelos RANS. Segundo Rodgers & Evely (2004), a maioria destes modelos computacionais (todos os disponíveis excepto o RSM) têm um constrangimento no cálculo das tensões de Reynolds que se deve à aproximação de Boussinesq (μ_t). Esta variável é definida por Bird *et al.* (2006) como viscosidade turbulenta ou viscosidade do turbilhão (*eddy viscosity*) e se a viscosidade é uma propriedade do fluido, a viscosidade turbulenta é uma propriedade do escoamento.

De facto, só existem duas possibilidades de calcular o tensor das tensões de Reynolds (R_{ij}): através das equações de transporte para as tensões de Reynolds ou através da aproximação de Boussinesq (Fluent Notes, 2006c). Segundo Fluent UG (2005) a relação entre as duas é definida pela Eq. 4.75.

$$R_{ij} = -\overline{\rho u_i u_j} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(\rho k + \mu_t \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \delta_{ij} \quad \text{Eq. 4.75}$$

Todos os modelos RANS foram comparados na resolução deste caso. No Quadro 4.64 apresentam-se as principais características destes modelos.

Quadro 4.64: Principais características dos modelos RANS (Chilka & Kulkarni, 2005).

Modelo	Características	μ_t
Spalart-Allmaras [SA]	Modelo de uma equação. Concebido especificamente para aplicações aeroespaciais que envolvam escoamentos de alta velocidade em zonas com efeitos parietais.	$\mu_t = f(\tilde{\nu})$
<i>k-ε Standard</i> [KE]	O modelo mais simples de duas equações. Robusto e adequado para primeira aproximação à solução.	$\mu_t = f\left(\frac{\rho k^2}{\varepsilon}\right)$
<i>k-ε</i> Renormalizado [RNG]	Variante do KE com um termo adicional na equação de ε . Preciso para escoamentos com distensão rápida e rotação.	
<i>k-ε</i> Realizável [RKE]	Variante do KE com nova formulação para a viscosidade turbulenta e nova equação de transporte para ε . Preciso para o desenvolvimento de jatos planos e circulares e recomendado para escoamentos com camada limite com ∇P , separações e recirculações adversas.	
<i>k-ω Standard</i> [KW]	Solução para o binómio <i>k-ω</i> com $\omega = \varepsilon/k$. Recomendado para escoamentos de baixo Re, camada limite com efeito parietal e escoamentos de transição.	
<i>k-ω</i> de Transporte de Tensões de Corte [SST]	Variante do KW. Comporta-se como KW nas zonas de parede e como KE no escoamentos livre. Mais preciso e fiável para uma classe de escoamentos mais alargada, como ∇P adverso em superfícies alares ou ondas de choque transónicas.	$\mu_t = f\left(\frac{\rho k}{\omega}\right)$
Tensões de Reynolds [RSM]	Modelo de 5 equações que evita a formulação isotrópica da viscosidade turbulenta. Adequado para escoamentos 3D complexos com forte rotação/translação. Muito intensivo no tempo de cálculo e na memória.	—

Segundo Fluent Notes (2006c), μ_t pode ser determinado a partir da escala temporal da turbulência (ou escala de velocidade) e da escala de comprimento. No Quadro 4.64 também se apresenta, para cada método que utiliza a aproximação de Boussinesq, o cálculo de μ_t com base em parâmetros que se definem nas Eq. 4.76 a 4.78.

$$k = \frac{\overline{u_i' u_i'}}{2} \quad \text{Eq. 4.76}$$

$$\varepsilon = \nu \overline{\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u_i'}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j'}{\partial x_i} \right)} \quad \text{Eq. 4.77}$$

$$\omega = \varepsilon/k \quad \text{Eq. 4.78}$$

Para além dos testes com os modelos de turbulência mencionados, foram efectuados testes sem qualquer modelo de turbulência (LAM) como negativo.

A existência de combustão altera profundamente as propriedades médias do fluido, onde a grande variação na massa específica dos gases, por aumento da temperatura, é a principal responsável pelas elevadas velocidades.

Considerando que a velocidade máxima no escoamento em condições isotérmicas é de cerca de $1,7 \text{ ms}^{-1}$ e em combustão é pouco inferior a 6 ms^{-1} (este valor varia em função do modelo de turbulência utilizado), o estudo dos diversos modelos de turbulência foi efectuado em condições de combustão, visto que a diferença na velocidade do escoamento é bastante significativa.

Foram obtidos bastantes resultados provenientes da utilização dos diferentes modelos mas os parâmetros a que foi dada maior atenção foram a velocidade resultante (VR), a velocidade axial na direcção longitudinal do domínio (VZ), a viscosidade da mistura (o cálculo da viscosidade turbulenta é a principal diferença numérica entre os diversos métodos disponíveis) e a temperatura.

Exceptuando pequenas regiões do domínio computacional, a característica previsional comum que resulta da utilização de cada modelo de turbulência é a predominância de VZ em VR ¹¹.

Desta forma, a análise da velocidade foi efectuada através da razão VZ/VR. Por forma a evitar o cálculo em zonas de estagnação foram considerados, apenas, os valores de $VR > 0,1 \text{ ms}^{-1}$.

O histograma presente na Figura 4.36 permite verificar que, considerando cortes no domínio computacional em 9 cotas (0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,10, 0,15,

¹¹ Nota: Devido à reduzida dimensão da componente radial da velocidade, não são apresentados os perfis de escoamento desta variável, uma vez que se considera não exercerem influência nos fluxos globais do escoamento.

0,20 e 0,25 m), a relação entre VZ e VR, na esmagadora maioria das células computacionais, se encontra entre 0,95 e a unidade.

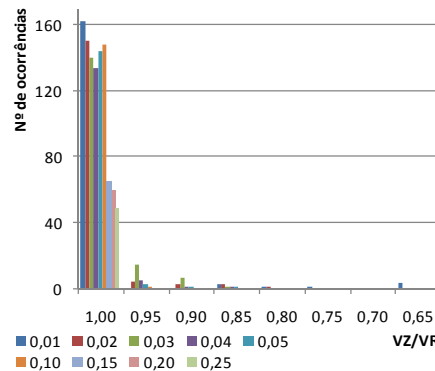


Figura 4.36: A razão VZ/VR permite construir um histograma com o comportamento de todos os modelos de turbulência em nove cotas distintas.

Considerando que a velocidade resultante (composta pelas componentes tridimensionais) apresenta valores muito próximos da velocidade axial, concluiu-se que o anisotropismo relativo à turbulência não justifica, neste caso, os benefícios da utilização do método RSM. Esta situação é tão mais agravada pelo facto do esforço computacional (tempo por iteração e número médio de iterações para obtenção de uma solução) ser bastante superior a qualquer outro dos outros modelos testados. Desta forma, o modelo RSM foi preterido.

Existem bastantes referências (por exemplo Dol *et al.*, 2002, Lei, 2003, Rodgers & Eveloy, 2004, Palau *et al.*, 2007, Rodrigues & Nascimento, 2007) sobre a utilização de alguns destes modelos de turbulência que concluem que o modelo X é melhor que o modelo Y na situação estudada. No entanto, estas referências têm uma utilidade muito limitada se a geometria e as condições estudadas não forem semelhantes ao trabalho que se está a realizar.

Na falta de medições experimentais de parâmetros como a velocidade, foram adoptados outros critérios que permitissem seleccionar o modelo de turbulência mais adequado. Por um lado a ausência de um modelo de turbulência (LAM) assumindo um escoamento laminar apresenta uma solução falaciosa, por outro a utilização do modelo SA que, segundo alguns investigadores (Rodgers & Eveloy, 2004), devido à sua simplicidade (apenas uma equação) só deverá ser utilizado em casos onde o esforço computacional de outros modelos ponha em causa a obtenção da solução ou em aplicações aeroespaciais que envolvam escoamentos de alta velocidade em zonas com efeitos parietais.

Em função dos resultados apresentados, foi possível dividir os restantes modelos em três grupos. Assim, foram detectados modelos que sobrestimam os parâmetros analisados, enquanto outros os subestimam e outros que se encontram entre os dois grupos anteriores. Embora se analisem diversos parâmetros, é de notar que o parâmetro de maior influência é sempre a velocidade em função da modelação da turbulência. Por inerência, a extensão da chama é proporcional à velocidade e a viscosidade da mistura depende da temperatura, que é condicionada pela extensão da chama.

Observando as imagens abaixo verifica-se que, quer para a velocidade (Figura 4.37), temperatura (Figura 4.38) ou viscosidade, o modelo KE tem um comportamento muito próximo de SA e, ambos, aparentam subestimar a os valores dos parâmetros analisados. Este comportamento é notado, principalmente, nas cotas entre 0,1 e 0,2 m. Por outro lado, KW sobrestima os resultados apresentado valores próximos de LAM.

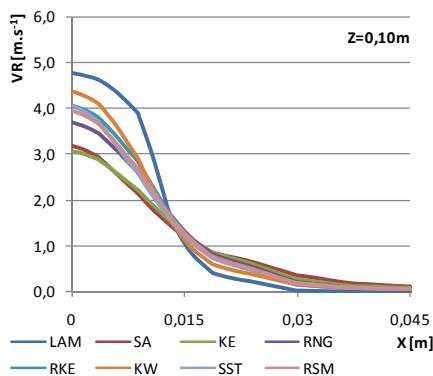


Figura 4.37: Perfis de velocidade em função da distancial radial na cota $Z = 0,10$ m, para todos os modelos de turbulência.

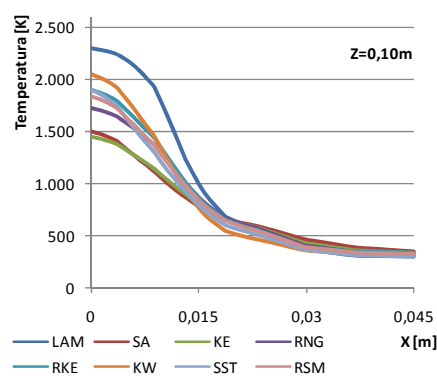


Figura 4.38: Perfis de temperatura em função da distancial radial na cota $Z = 0,10$ m, para todos os modelos de turbulência.

As diferenças notadas nos perfis de temperatura entre os diversos modelos são justificadas pela variação da velocidade e extensão da chama, ou seja, a zona de chama termina mais cedo ou mais tarde dependendo do modelo de turbulência utilizado e a temperatura verificada numa determinada cota pode corresponder a uma zona de chama ou a gases de combustão.

Assim, os modelos de turbulência que se parecem adequar mais a este caso são o RNG, o RKE e o SST. Considerando que estes três modelos de turbulência apresentam resultados semelhantes nos parâmetros analisados, foram considerados outros factores que permitam seleccionar o modelo de turbulência a utilizar. Estes factores foram o tempo médio por iteração e o número de iterações para obter uma solução numérica. O número de iterações pressupõe

que todos os modelos foram submetidos à mesma tarefa, o que aconteceu através da utilização de uma solução resultante de um caso com escoamento laminar e velocidade axial (VZ) forçada ao valor nulo.

Desta forma, os três modelos obtêm as soluções respectivas partindo de uma solução bastante afastada da solução final. O tempo médio por iteração foi calculado como base no tempo necessário para efectuar 1.000 iterações.

Como se pode observar pelo Quadro 4.65, o modelo RKE apresenta o tempo médio por iteração mais reduzido, com os modelos SST e RNG a necessitarem de, respectivamente, mais 6,2% e 15,9%. No entanto a família de modelos $k-\varepsilon$ precisa de mais 53,5% e 60,9% de iterações para obter uma solução, respectivamente para o RKE e o RNG.

Quadro 4.65: Esforço computacional com processamento em série para obtenção de solução com os modelos RNG, RKE e SST.

	RNG	RKE	SST
Tempo médio por iteração [s]	12,13	10,47	11,12
Nº de iterações	4324	4124	2687
Tempo total [h]	14,6	12,0	8,3
Tempo relativo [%]	1,76	1,45	1,00

O tempo total para obtenção da solução define o modelo SST como o menos demorado seguido do modelo RKE, com mais 44,5% e do modelo NRG com mais 75,5%. Desta forma, foi seleccionado o modelo SST para utilização nas simulações realizadas.

4.3.4 Energia térmica

O calor é definido por Rohsenow & Hartnett (1973) como transferência de energia em virtude de um gradiente de temperatura e essa transferência de energia pode ocorrer sob três formas: condução, convecção e radiação.

Holman (1988) define condução como o resultado da transferência de energia através de movimentos moleculares nos gases e líquidos e através de uma combinação do transporte de electrões com a estrutura treliçada nos sólidos; convecção como a transferência de energia entre um fluido e uma superfície aquecida; e radiação como a transferência de energia resultante da emissão de radiação electromagnética devido à temperatura de uma superfície.

No Fluent, o modelo de transferência de energia por condução e convecção é activado quando se activa o cálculo da energia, o que acontece de forma automática em alguns casos como, por exemplo, a existência de reactividade

química (Fluent UG, 2005). Este modelo não permite definir quaisquer parâmetros adicionais, apesar de ser necessário definir adequadamente as condições de fronteira e as propriedades físicas das espécies químicas (*vide* Secção 4.2).

Radiação

Quando existe radiação incidente num meio, a fracção ρ é reflectida, a fracção α é absorvida e a fracção τ é transmitida. Estas fracções são denominadas, respectivamente, reflectividade, absorptividade e transmissividade e a sua soma é 1 (Holman, 1988 e Azevedo, 2000).

O cálculo da transferência de energia por radiação no Fluent, ilustrado na Figura 4.39, é efectuada com recurso à Equação de Transferência de Radiação (RTE). Em meios cinzentos absorventes, emissores e dispersivos em equilíbrio termodinâmico local, esta equação pode ser definida como se descreve na Eq. 4.79 (Liu *et al.*, 1992).

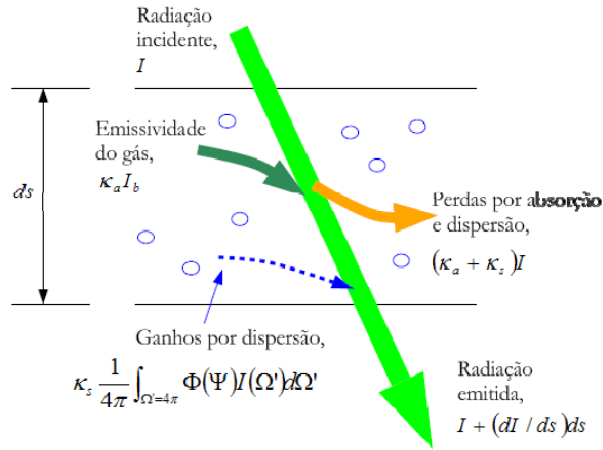


Figura 4.39: Esquema da transferência de energia por radiação.

$$\frac{dI}{ds} = -\kappa_a I - \kappa_s I + \kappa_a I_b + \kappa_s \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega'=4\pi} \Phi(\Psi) I(\Omega') d\Omega' \quad \text{Eq. 4.79}$$

Onde,

I , intensidade de radiação, em $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$;

s , comprimento do percurso óptico, em m;

κ_a , coeficiente de absorção, em m^{-1} ;

κ_s , coeficiente de dispersão, em m^{-1} ;

I_b , intensidade de radiação do corpo negro, em $W.m^{-2}.sr^{-1}$;

Φ , função de fase da dispersão, é um parâmetro adimensional que representa a probabilidade da radiação propagada segundo o ângulo Ψ se dispersar em Ω ;

Ψ , ângulo da dispersão, em rad;

Ω' , ângulo sólido, em sr.

Ao contrário da condução e da convecção, a transferência de energia por radiação deverá ser activada especificamente e, para isso, encontram-se disponíveis 5 modelos de radiação: Rosseland, P-1, DTRM, S2S e DO.

As limitações de alguns destes modelos fundamentaram a decisão de não serem testados, visto que não se adequavam às circunstâncias correspondentes à situação experimental em análise. O modelo de Rosseland, não resolve qualquer equação adicional para o cálculo da radiação incidente, é mais rápido que o P-1 e requer menos memória, mas apresenta uma limitação relacionada com o percurso óptico. Este método necessita de percursos ópticos mais alargados, o que não se verifica na geometria utilizada.

O modelo S2S não seria o mais adequado, visto que se verifica mais eficiente em problemas com geometrias fechadas e com meios não participantes (com meios participantes pode não ser tão eficiente). No entanto, não foi possível testar este modelo porque não é passível de ser utilizado com fronteiras simétricas ou periódicas.

O modelo de radiação P-1 é o caso mais simples do modelo P-N, mais abrangente, que se baseia na expansão da intensidade de radiação em séries ortogonais de harmónicos esféricos (Fluent UG, 2005).

Segundo Azevedo (1999), este modelo resolve a Eq. 4.79 com um esforço computacional reduzido e apresenta resultados interessantes para aplicações de combustão, apesar de tender a sobrestimar os fluxos de calor na presença de fontes de calor localizadas (Trindade, 1996). Adicionalmente, este modelo adequa-se bem a geometrias complicadas e/ou com coordenadas curvilíneas. Como principal limitação, este modelo, assume todas as superfícies como difusas, o que significa que a reflexão da radiação incidente, em cada superfície, é isotrópica no que respeita ao ângulo sólido.

O princípio básico do modelo DTRM (*Discrete Transfer Radition Model*) é que a radiação emitida por um elemento de superfície, numa determinada gama de ângulos sólidos, pode ser aproximada por um único raio (Fluent UG, 2005).

As principais vantagens deste modelo são a simplicidade, a possibilidade de aumentar a precisão aumentando o número de raios e a aplicabilidade a uma grande gama de percursos ópticos. Em contrapartida assume que todas as superfícies são difusas, o que significa que a reflexão da radiação incidente é isotrópica relativamente ao ângulo sólido, assume o efeito de dispersão como negligente e apresenta um esforço computacional bastante elevado, quando se tenta resolver um problema com um grande número de raios.

Os raios são calculados e armazenados antes do cálculo do escoamento. Em cada superfície radiante são traçados raios em valores discretos da elevação e do azimute (Figura 4.40). De forma a cobrir o hemisfério radiante, θ varia de 0 a $\pi/2$ e ϕ de 0 a 2π (Figura 4.41). Cada raio é, então, traçado para determinar que volumes de controle intercepta, bem como o seu comprimento em cada volume de controle. Esta informação é armazenada no ficheiro de radiação e terá de ser lida antes de proceder aos cálculos do escoamento.

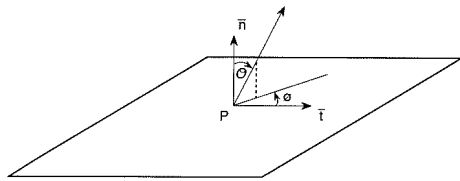


Figura 4.40: Ângulos θ e ϕ a definir o ângulo sólido hemisférico do ponto P.

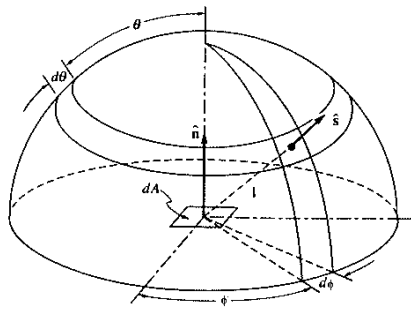


Figura 4.41: Representação hemisférica do ângulo sólido definido por θ e ϕ .

Um dos principais problemas apresentado por este modelo, que não se encontra documentado, é a impossibilidade de utilização com processamento paralelo. Desta forma, as técnicas descritas no Anexo F não puderam ser utilizadas e, como tal, o tempo necessário para obtenção de uma solução eliminou a possibilidade de escolha deste modelo. No entanto, os resultados são comparados e discutidos com os restantes modelos.

O modelo de radiação de ordenadas discretas (DO) resolve a RTE para um número finito de ângulos sólidos discretos, cada um associado a um vector direcção, \vec{s} , fixo no sistema cartesiano (Fluent UG, 2005). A discretização é

controlada pelo utilizador, de forma análoga à escolha dos raios no modelo DTRM. No entanto, ao contrário do DTRM, o modelo DO não traça raios; o modelo DO transforma a Eq. 4.79 numa equação de transporte de intensidade de radiação nas coordenadas cartesianas e resolve tantas dessas equações quantas as direcções definidas.

A discretização de 1×1 no modelo DO é, normalmente, suficiente para problemas que envolvam radiação difusa. Para problemas que envolvam fronteiras simétricas, periódicas, especulares ou semi-transparentes é recomendada uma discretização de 3×3 . O aumento da discretização é directamente proporcional ao esforço computacional envolvido na resolução do caso. Para casos de fronteiras periódicas com rotação é aconselhável utilizar uma discretização de 3×3 a 10×10 .

A abordagem aos modelos de radiação foi efectuada através da escolha do número de direcções discretas de radiação para cada modelo, nos modelos que prevêem essa possibilidade, e posteriormente a comparação dos três modelos disponíveis com o negativo (ausência de modelo de radiação).

Assim, para os modelos DTRM e DO, foram testadas seis condições de discretização da radiação (definidas no Quadro 4.66), que são comparadas quanto aos resultados produzidos e ao esforço computacional.

Quadro 4.66: Definição dos parâmetros de discretização para os modelos de radiação DTRM e DO.

Denominação	DTRM	DO
	(Raios $\theta \times \phi$)	(Raios $\theta \times \phi$ + Píxeis $\theta \times \phi$)
A	1×4	$2 \times 2 + 1 \times 1$
B	2×2	$2 \times 2 + 2 \times 2$
C	2×4	$2 \times 2 + 3 \times 3$
D	3×3	$3 \times 3 + 3 \times 3$
E	3×4	$4 \times 4 + 3 \times 3$
F	4×4	$4 \times 4 + 4 \times 4$

Quanto aos resultados, verifica-se não existirem diferenças relevantes nos parâmetros estudados (temperatura, velocidade resultante e fracções molares de CO, CO₂, O₂ e H₂O). Desta forma a escolha foi efectuada em função do esforço computacional.

No caso do DTRM, cada uma das variações na discretização produz um ficheiro de radiação cuja dimensão varia em função dos parâmetros utilizados e que se pode observar pela Figura 4.42. A dimensão do ficheiro de radiação aumenta

proporcionalmente com o número de direcções discretas utilizadas, produto de θ e ϕ , excepção feita ao caso B que se apresenta maior que A em cerca de 30%.

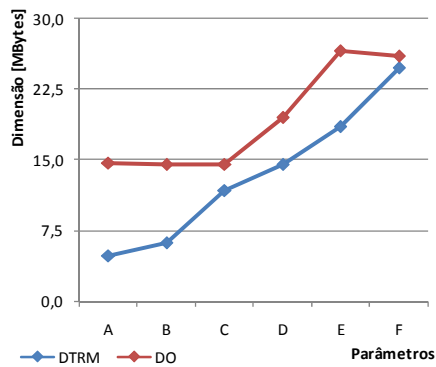


Figura 4.42: Dimensão dos ficheiros de radiação produzidos pela utilização de diferentes parâmetros nos modelos DTRM e DO.

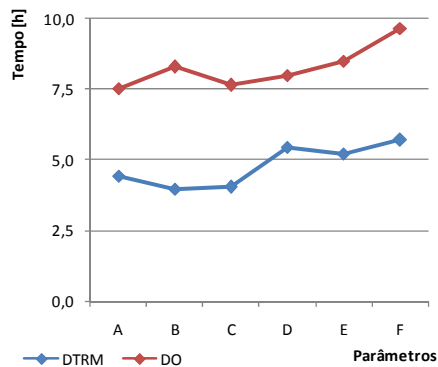


Figura 4.43: Produto do número de iterações necessário para obtenção de uma solução pelo tempo médio para efectuar uma iteração.

O modelo de radiação DO apresenta uma situação semelhante. No entanto, visto que não produz qualquer ficheiro adicional, a informação relativa ao método das ordenadas discretas fica armazenada juntamente com o ficheiro de resultados do Fluent. Com a utilização deste modelo, a dimensão do ficheiro de resultados aumenta em função do número de direcções ($\theta \times \phi$) e diminui, levemente, em função do aumento do número de píxeis (Figura 4.42).

A dimensão dos ficheiros que contêm os dados relativos à transferência de energia por radiação não é impeditiva da utilização de qualquer um dos modelos, até ao número de direcções testado.

O esforço computacional foi verificado através do mesmo processo utilizado para os modelos de turbulência, ou seja, através do produto do número de iterações necessário para obtenção da solução e do tempo médio necessário para efectuar uma iteração (Figura 4.43).

Com base nos resultados apresentados na Figura 4.43, foi escolhida a opção B do modelo DTRM e a opção A do modelo DO. Assim, a comparação global dos modelos de turbulência foi efectuada com três modelos (DTRM 2x2, DO 2x2+1x1 e P-1) e com um negativo (ausência de modelo de radiação).

Aqui os resultados já apresentam algumas diferenças, principalmente, na temperatura. A principal constatação é relativa ao modelo P-1 que confirma a tendência para sobrestimar os fluxos de calor na presença de fontes de calor localizadas (Trindade, 1996), conforme se pode observar nas Figuras 4.44 e 4.45.

Alguns dos restantes parâmetros (velocidade resultante e fracções molares de O_2 , CO_2 e H_2O) apresentam algumas variações que, apenas, se conseguem identificar nas cotas de 0,10 e 0,15 m (Figuras 4.46 e 4.47). A fracção molar de CO não apresenta qualquer diferença em função do modelo utilizado.

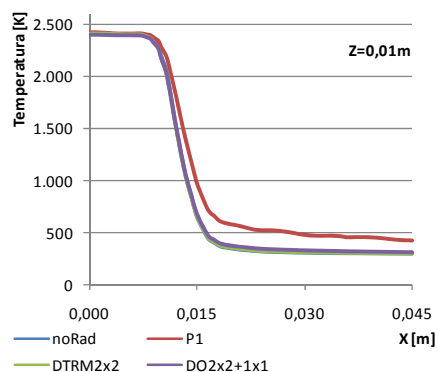


Figura 4.44: Perfil radial de temperatura na comparação de 3 modelos de radiação e um negativo (cota de 0,01 m).

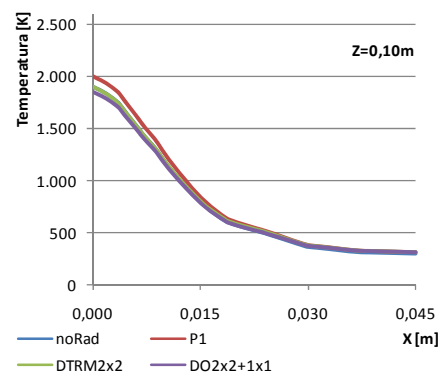


Figura 4.45: Perfil radial de temperatura na comparação de 3 modelos de radiação e um negativo (cota de 0,10 m).

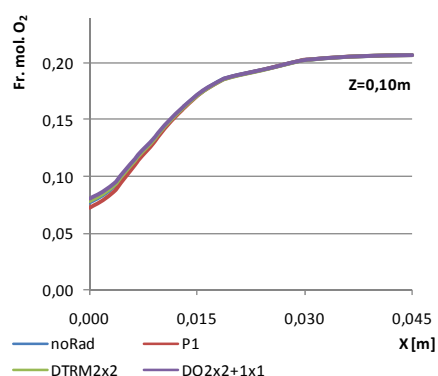


Figura 4.46: Perfil radial da fracção molar de O_2 na comparação de 3 modelos de radiação e um negativo (cota de 0,10 m).

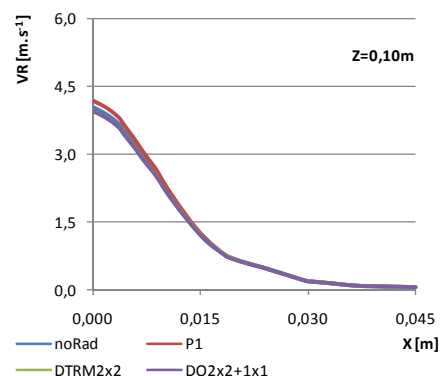


Figura 4.47: Perfil radial da velocidade resultante na comparação de 3 modelos de radiação e um negativo (cota de 0,10 m).

Em todos os casos que se encontram diferenças entre os modelos, o modelo que mais se afasta da média é o P-1, ao que não é alheio o factor já mencionado, e em alguns casos o DTRM também apresenta um leve afastamento da média

De notar que o modelo DTRM, independentemente da discretização, não pode ser utilizado com processamento paralelo, criando, desta forma, uma dificuldade adicional à utilização deste modelo.

Desta forma, considerando que o modelo P-1 sobrestima os fluxos de calor na presença de fontes e que o modelo DTRM não pode ser utilizado em processamento paralelo, a escolha foi efectuada entre o modelo DO e a ausência de modelo de radiação.

Visto que os resultados não variam quer se utilize o modelo DO quer não se utilize qualquer modelo, e embora a não utilização de um modelo de radiação implicasse um menor esforço computacional, a escolha recaiu sobre a utilização do modelo DO (2x2+1x1), visto que existem outros parâmetros não dependentes do modelo (coeficiente de absorção e emissividade externa) que afectam a transmissão de energia e que merecem ser analisados pela relevância que poderão ter em qualquer outro caso de combustão.

Descrevem-se abaixo as principais causas dos resultados obtidos neste estudo sobre os modelos de radiação:

- A ausência de variações nos resultados com ou sem modelo de radiação é resultado de um processo de combustão de hidrocarbonetos com pré-mistura, neste caso o metano, que produz muito pouca radiação no espectro visível e, como tal, tende a obter uma baixa transferência de energia por radiação.
- O facto de não existirem paredes na periferia e no topo do domínio computacional inviabiliza a existência de transferência de energia por radiação para essas superfícies e, conseqüentemente, não se verifica uma diminuição da temperatura no seio da chama com, posterior, distribuição, mais uniforme, dessa temperatura pelo domínio.
- Por fim, a inexistência de partículas no escoamento, que permitiriam trocas de energia com o meio e, posterior, emissão de energia radiante no espectro visível.

Coefficiente de absorção

Quando a radiação atravessa gases diatómicos simétricos, como no caso do ar, não existe interacção entre as moléculas e as ondas electromagnéticas pelo que se considera o meio como transparente. No caso do meio ser composto por moléculas assimétricas, as ondas electromagnéticas provocam transições e, desta forma, a interacção da radiação com os gases verifica-se para comprimentos de onda definidos, correspondentes a transições específicas de electrões nas moléculas.

Assim, o efeito dos gases sobre a radiação depende do comprimento de onda a que a energia é transferida e da temperatura. Segundo Azevedo (2000), para

efeitos de cálculo é normal considerar-se o valor do integral da intensidade de radiação ao longo do comprimento de onda. Nestas circunstâncias, considera-se o meio, quanto à interacção com a radiação, como um gás cinzento¹².

Os gases que compõem o meio absorvem parte da radiação incidente, pelo que se define o coeficiente de absorção como a taxa de diminuição da intensidade de radiação por unidade de comprimento percorrida pelos raios.

Segundo Trindade (1996), o coeficiente de absorção pode ser estimado como função da fase contínua. No entanto, para efeitos de simplificação, pode-se assumir a identidade de Kirchhoff (Holman, 1988) descrita na Eq. 4.80.

$$\varepsilon = \alpha \quad \text{Eq. 4.80}$$

Onde,

ε , emissividade definida como a razão entre a emissividade da superfície real e a emissividade do corpo negro; e

α , absorvidade da superfície;

O modelo WSGGM (*Weighted-Sum-of-Gray-Gases*) propõe um compromisso razoável entre o modelo mais simplista de gás cinzento e um modelo completo com base nas propriedades espectrais, como os modelos de bandas.

O WSGGM permite estimar, localmente, o valor do coeficiente de absorção em função da fracção mássica de CO₂ e de H₂O. Este modelo permite definir o percurso óptico com base nas células (*cell-based*) ou com base no domínio (*domain-based*). No primeiro caso, é utilizada a dimensão característica do volume de controlo como percurso óptico e no segundo caso, é calculado um percurso óptico médio, com base na dimensão característica média dos volumes de controlo do domínio.

Estes dois processos de cálculo do percurso óptico foram testados contra um negativo (definido como gás transparente devido à ausência do modelo WSGGM) e analisados quanto aos resultados e ao esforço computacional.

Dos parâmetros analisados, apenas a temperatura demonstra pequenas variações, novamente, nas cotas de 0,10 (Figura 4.48) e 0,15 m. No entanto, o parâmetro

¹² Gás cinzento é a denominação do meio que assume um comportamento uniforme, na interacção com a radiação, para todos os comprimentos de onda a que a radiação se propaga.

estudado pode ser representado graficamente e, neste caso, as diferenças são significativas (Figura 4.49).

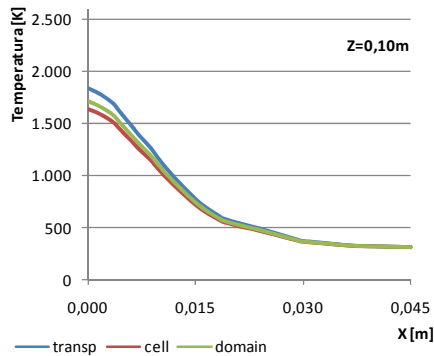


Figura 4.48: Comparação do perfil radial da temperatura através de 2 métodos de cálculo do percurso óptico e um gás transparente (cota de 0,10 m).

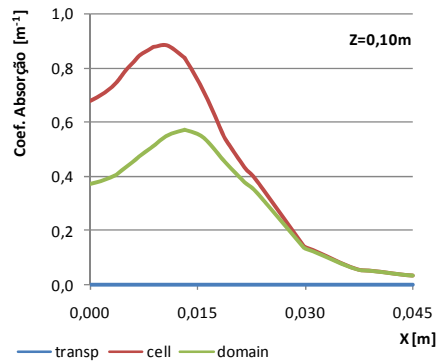


Figura 4.49: Comparação do perfil radial do coeficiente de absorção através de 2 métodos de cálculo do percurso óptico e um gás transparente (cota de 0,10 m).

Como se pode observar pelas Figuras 4.48 e 4.49, a temperatura dos gases apresenta variações dependentes do cálculo do coeficiente de absorção, atingindo uma diferença máxima no eixo central do domínio ($X = 0$ m). Esta diferença diminui com o aumento da distância ao centro da chama.

De forma semelhante, a temperatura, entre os dois modelos, apresenta a maior diferença (69,3 K), também, no eixo central e as diferenças entre cada uma das aplicações do modelo e o gás transparente é, no máximo, de 205,1 e 135,8 K, respectivamente, para a *cell-based* e a *domain-based*.

No que respeita ao esforço computacional decorrente da utilização deste modelo, verificou-se que a utilização do modelo aumenta o tempo de cálculo em 86,9 e 94,4 %, respectivamente, em relação à não utilização do modelo. A diferença entre os dois processos de cálculo do percurso óptico não é significativa.

Embora não existam medições experimentais de temperatura, a utilização deste modelo apresenta relevância, principalmente, em casos com combustão, onde o CO_2 e H_2O se apresentam como os principais produtos de combustão e considerando que, nas cotas mais próximas do queimador, não se verificam diferenças na temperatura dos gases, a utilização deste modelo permite, efectivamente, antever a distribuição da temperatura dos gases em função da composição do meio, o que se verifica concordante com os resultados de Boutoub *et al.* (2006).

Coelho (2002) efectuou simulações numéricas 3D de transferência de energia por radiação em gases não-cinzentos, com os modelos DO e DTRM. Entre os modelos de propriedades de radiação utilizados encontram-se o CK (*Correlated K-distribution method*), o SLW (*Spectral Line-based Weighted sum of gray gases model*), o WSGGM e o SNB (*Statistical Narrow Band model*) como referência e concluiu que o WSGGM é computacionalmente económico e obtém uma precisão moderada.

Trivic (2004) utilizou o WSGGM com 4 gases para estudo de fenómenos de radiação em gases não-cinzentos e concluiu que o WSGGM apresenta uma boa resposta na gama de temperaturas de 600 a 2400 K.

Boutoub *et al.* (2006), apesar de terem efectuado testes em 1D e 2D utilizando o WSGGM com 4 gases, confirmam as conclusões de Coelho (2002) e Trivic (2004) e mencionam que o fenómeno da dispersão reduz a radiação no meio e torna o meio mais uniforme, que os percursos ópticos mais curtos produzem uma menor afectação na transferência de energia por radiação e que a dispersão reflectiva é maior em meios mais curtos.

Desta forma, apesar do maior esforço computacional necessário, optou-se por considerar a utilização do WSGGM. Embora não se tenha encontrado qualquer discussão relativa ao cálculo do percurso óptico em métodos de volume finitos, entendeu-se considerar a utilização do cálculo *cell-based*, também, devido ao menor esforço computacional.

Condições de fronteira

As fronteiras do sistema são, na sua maioria, arbitrárias, como mencionado em “Localização das fronteiras” na secção 4.3.1, isto é, a altura e o raio do domínio não têm constrangimentos físicos impostos por superfícies delimitantes.

Assim, a transferência de energia para fora do domínio é efectuada pelas fronteiras radial e de topo, através de fenómenos de convecção, condução e radiação considerando uma temperatura externa que se assumiu, em termos médios, como 293,15 K, e pelas paredes na base do domínio.

A fronteira na base do domínio é composta por 3 superfícies (*needles*, *middle* e *external*), tal como definido em “Reticulação do domínio” na secção 4.3.1, que permitem definir condições de fronteira como a transmissão global de calor (onde as condições adiabáticas são um caso específico), a emissividade interna e externa da superfície para efeitos de radiação ou a temperatura. Qualquer um destes parâmetros é utilizado no balanço de energia efectuado a uma superfície.

Apesar de não ocorrer aquecimento excessivo na base do queimador mesmo em condições adiabáticas, o que é concordante com os ensaios experimentais efectuados, foram consideradas variações para os parâmetros mencionados.

Desta forma, foi possível definir 15 casos que se descrevem no Quadro 4.67 com vista a analisar as diferenças entre os diferentes constrangimentos.

Quadro 4.67: Condições de fronteira relativas à transferência de energia, impostas às superfícies do domínio computacional.

Caso	Método	Superfície (wall)		
		<i>needles</i>	<i>middle</i>	<i>external</i>
01	Adiabático	0	0	0
02	Transferência de calor [W.m ⁻²]	1	1	1
03		2	2	2
04		3	3	3
05		5	5	5
06		10	10	10
07		15	15	15
08	Emissividade externa	0,6	0,6	0,6
09		0,7	0,7	0,7
10		0,8	0,8	0,8
11		0,9	0,9	0,9
12	Temperatura [K]	1000	400	300
13		1000	500	300
14		1000	600	300
15		1200	500	300

De uma forma geral, a utilização de diferentes definições para a transferência de calor junto das paredes não obteve resultados distintos (Figura 4.50), o que se esperava, visto que os parâmetros testados são conservadores no que respeita às variações propostas. A reduzida relevância da troca de calor nas superfícies na base do queimador é proporcional ao peso da área dessas superfícies em relação à área total da fronteira do domínio computacional: apenas 11,4%.

Nos casos relativos aos constrangimentos impostos pela temperatura das paredes encontram-se algumas diferenças óbvias (Figura 4.51). Estas discrepâncias são os valores de temperatura impostos às paredes. Em parâmetros como a composição química ou a velocidade resultante (VR) do escoamento não existem diferenças nos perfis resultantes das definições das paredes.

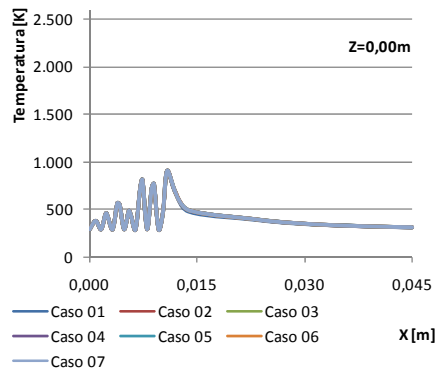


Figura 4.50: Perfis radiais de temperatura: 6 casos com transferência de calor imposta nas paredes e o caso adiabático (cota de 0,00 m).

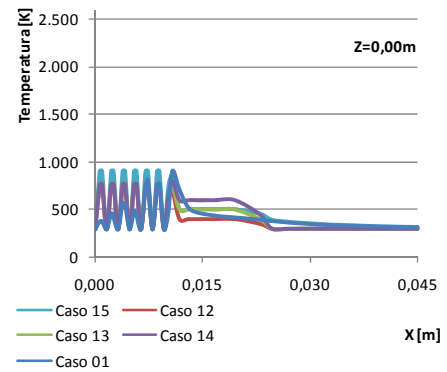


Figura 4.51: Perfis radiais de temperatura: 4 casos com temperatura nas paredes imposta e o caso adiabático (cota de 0,00 m).

A análise da energia que passa na fronteira do sistema permite observar a influência, não significativa, que os constrangimentos impostos têm nos resultados. Quando o constrangimento utilizado foi a transmissão de calor, o balanço de energia nas paredes revelou, sempre, perda de energia para o exterior, proporcional ao valor definido; quando foi utilizada a emissividade externa de radiação como constrangimento, esta resultou sempre num ganho de energia, proporcional ao valor definido (considerar que o valor predefinido assumia o valor unitário e as variações foram conforme Quadro 4.67); e, por fim, perante a definição de uma temperatura, arbitrária, nas paredes, verificaram-se trocas de energia proporcionais às temperaturas definidas. Este constrangimento apresenta resultados mais directos que os parâmetros mencionados anteriormente e pode ser, mais claramente, observado na Figura 4.51.

O balanço de energia ao sistema permite concluir que a radiação representa cerca de 13,8% da energia que transpõe as fronteiras do domínio computacional. No entanto, considerando apenas as fronteiras com escoamento (*inlet*, *outlet_side* e *outlet_top*), esse valor diminui para 11,1%. Daqui pode-se concluir que por via das condições locais, as superfícies/fronteiras na base do queimador apenas promovem a transferência de energia por radiação em cerca de 2,7% confirmando, assim, a baixa relevância dos constrangimentos impostos nesta fronteiras.

Ao contrário de outros casos já descritos, nesta situação, o esforço computacional não seria um factor a considerar pois, como já mencionado, os parâmetros variados fazem parte da mesma equação que é sempre resolvida, independentemente dos constrangimentos impostos.

Desta forma, optou-se por não utilizar qualquer constrangimento no cálculo da transferência de calor pelas superfícies, assumindo que, nessas fronteiras, o sistema tem um comportamento adiabático.

4.4 Validação do modelo

A validação do modelo proposto neste trabalho é efectuada através da comparação dos resultados numéricos com os resultados experimentais apresentados na Secção 3.4. Desta forma, a comparação dos resultados, bem como a sua discussão é efectuada considerando a abordagem, em separado, do estudo da oxidação do combustível e o estudo relativo à utilização de dopagens com espécies azotadas.

4.4.1 Oxidação do metano

Foram consideradas, primeiramente, as principais espécies químicas resultantes do processo de combustão do metano, como os monóxido e dióxido de carbono, o oxigénio, o hidrogénio e a água.

Foram, também, consideradas duas visualizações distintas para a apresentação dos resultados. A comparação dos principais produtos de combustão para cada razão de equivalência (Figuras 4.52 a 4.55) e a comparação das diferentes razões de equivalência para cada produto da oxidação do metano (Figuras 4.56 a 4.60).

É importante referir que os gráficos adiante apresentados, apesar de poderem, à partida, ser encarados como em reduzida quantidade, necessitaram, no entanto, da realização de bastantes e demorados ensaios.

Tal como mencionado anteriormente, os resultados experimentais são referentes a medições discretas ao longo da chama na projecção do centro do queimador da cota de 10 mm até aos 30 mm e os resultados numéricos são apresentados como linhas contínuas.

Considerando apenas as principais espécies decorrentes da oxidação do metano, a concordância é bastante boa, mesmo quando as incertezas existentes nos resultados experimentais são reduzidas. A avaliação qualitativa dos resultados indica uma concordância bastante interessante entre os resultados experimentais e os resultados numéricos. No entanto, foi efectuada uma avaliação quantitativa que permite fazer uma análise mais distanciada dos resultados gráficos.

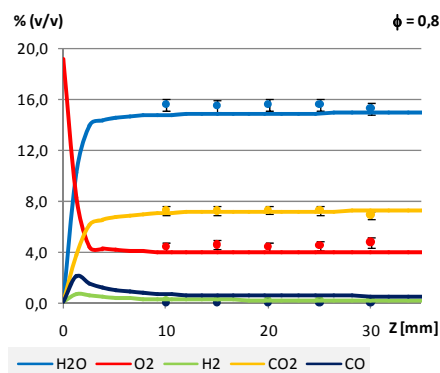


Figura 4.52: Teor volúmico dos principais produtos da combustão ao longo do eixo central da chama para a razão de equivalência de 0,8.

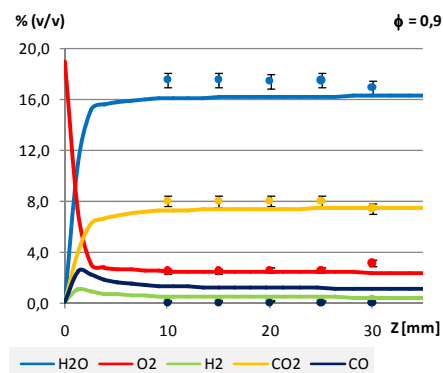


Figura 4.53: Teor volúmico dos principais produtos da combustão ao longo do eixo central da chama para a razão de equivalência de 0,9.

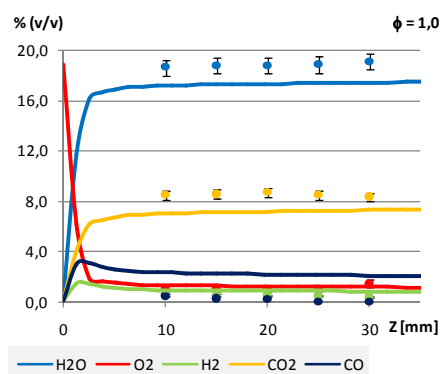


Figura 4.54: Teor volúmico dos principais produtos da combustão ao longo do eixo central da chama para a razão de equivalência de 1,0.

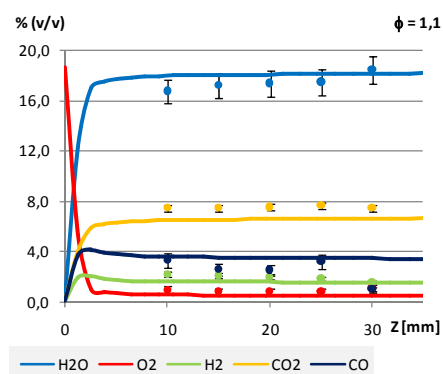


Figura 4.55: Teor volúmico dos principais produtos da combustão ao longo do eixo central da chama para a razão de equivalência de 1,1.

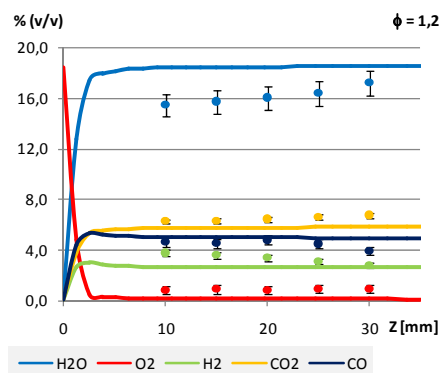


Figura 4.55: Teor volúmico dos principais produtos da combustão ao longo do eixo central da chama para a razão de equivalência de 1,2.

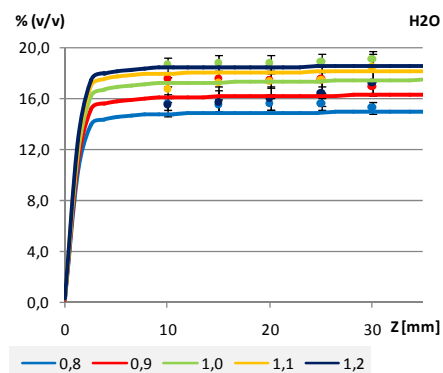


Figura 4.56: Teor de vapor de água ao longo do eixo central da chama para diferentes razões de equivalência.

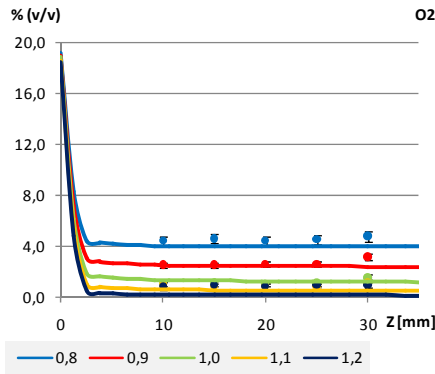


Figura 4.57: Teor de oxigénio ao longo do eixo central da chama para diferentes razões de equivalência.

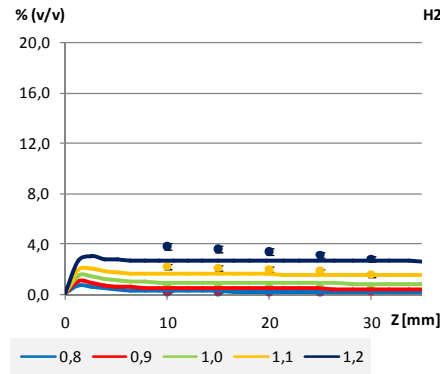


Figura 4.58: Teor de hidrogénio ao longo do eixo central da chama para diferentes razões de equivalência.

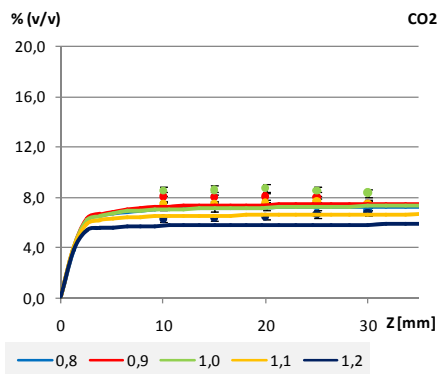


Figura 4.59: Teor de dióxido de carbono ao longo do eixo central da chama para diferentes razões de equivalência.

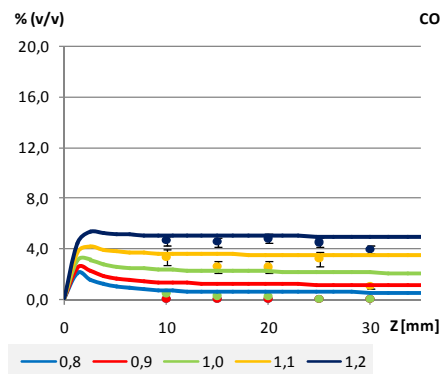


Figura 4.60: Teor de monóxido de carbono ao longo do eixo central da chama para diferentes razões de equivalência.

Assim, verificam-se algumas discrepâncias na comparação de resultados, que se prendem com os parâmetros cujos teores são da ordem de 1% ou inferiores. Todos os casos que se aproximam do zero começam a apresentar problemas de concordância relativa dos resultados.

No Quadro 4.68 podem ser observadas as médias das variações dos valores experimentais relativamente aos valores numéricos para a mesma cota (os valores numéricos foram determinados por interpolação linear, visto que o centro dos volumes de controlo não se encontram exactamente à mesma cota utilizada para as medições experimentais).

Quadro 4.68: Médias das variações dos valores experimentais relativamente aos valores numéricos, à mesma cota.

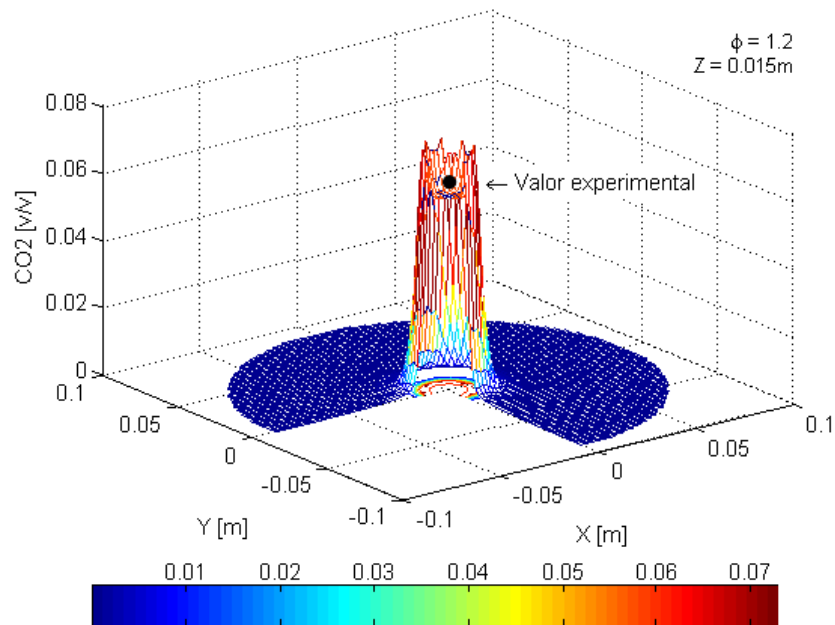
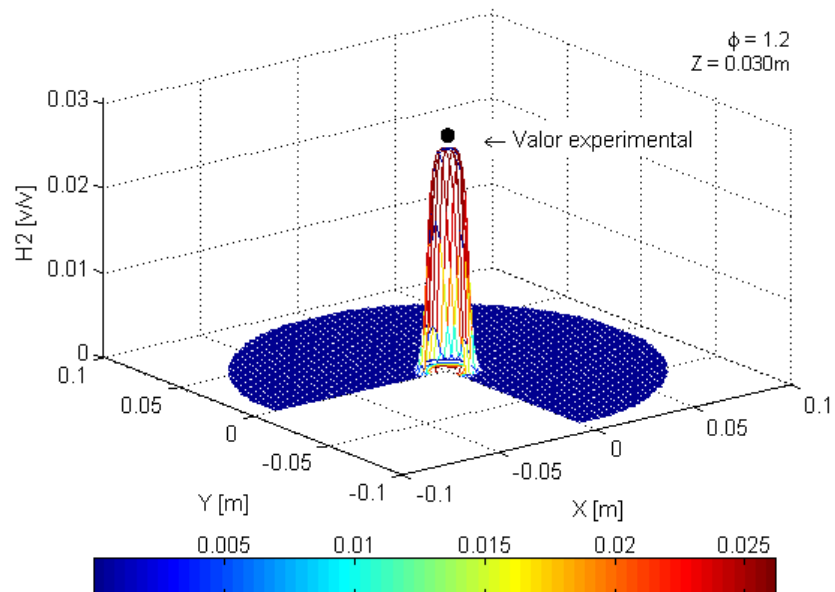
ϕ	H ₂ O	O ₂	H ₂	CO ₂	CO
0,8	4,8%	12,3%	-44,2%	1,7%	-100,0%
0,9	8,3%	4,6%	-64,6%	9,0%	-100,0%
1,0	8,5%	-16,9%	-44,9%	19,8%	-91,0%
1,1	-4,7%	64,2%	27,5%	14,8%	-18,1%
1,2	-13,9%	567,8%	30,5%	10,9%	-7,9%

De notar que as misturas mais ricas em combustível ($\phi = 1,1$ e $\phi = 1,2$) apresentam um teor de O₂ praticamente nulo. Tal como mencionado acima, esta situação conduz a valores de variação exagerados que podem ser observados no Quadro 4.68. Problema semelhante ocorre com o H₂ que, devido às baixas concentrações medidas, apresenta uma variação média elevada entre os resultados experimentais e os numéricos. Neste caso particular e devido a outros trabalhos que se efectuaram em simultâneo, a curva de calibração utilizada no cromatógrafo abrangia uma gama de medição bastante mais alargada que a necessária podendo, desta forma, aumentar a discrepância de resultados.

Por outro lado, é ainda pertinente relembrar que o analisador utilizado para a monitorização do oxigénio utilizava como técnica de análise uma célula electroquímica (*vide* páginas 109 e 110), ao contrário de outros analisadores do mercado que utilizam um detector paramagnético, considerado mais preciso.

A análise de cada um dos produtos da combustão do metano estudados, comparados espécie a espécie através da razão de equivalência (Figuras 4.56 a 4.60) não se revela tão interessante, visto que os resultados não apresentam grandes diferenças entre si e um aumento da resolução na análise dos resultados permite verificar que, devido à proximidade, os resultados de diferentes riquezas apresentam algumas sobreposições.

Contudo, em termos gerais, a concordância entre resultados experimentais e numéricos é bastante boa apesar das limitações laboratoriais e numéricas com que o trabalho foi efectuado. Atendendo a que não se conhecem estudos onde se conjugue trabalho experimental com trabalho numérico a 3D, existe uma boa concordância entre resultados numéricos e experimentais atendendo à utilização de um mecanismo cinético com alguma sofisticação.

Figura 4.61: Perfil de CO₂ à cota de 15 mm com riqueza de 1,2.Figura 4.62: Perfil de H₂ à cota de 30 mm com riqueza de 1,2.

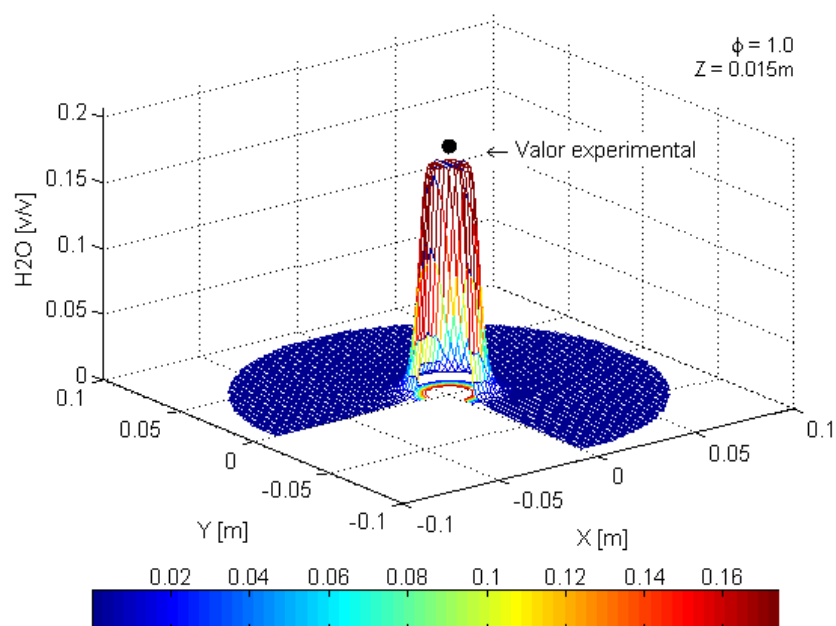


Figura 4.63: Perfil de H_2O à cota de 15 mm com riqueza de 1,0.

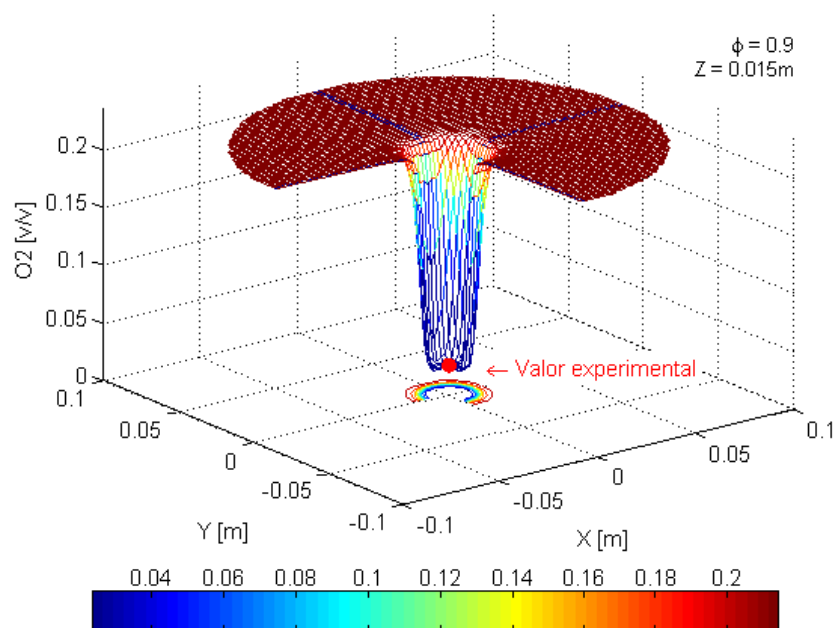


Figura 4.64: Perfil de O_2 à cota de 15 mm com riqueza de 0,9.

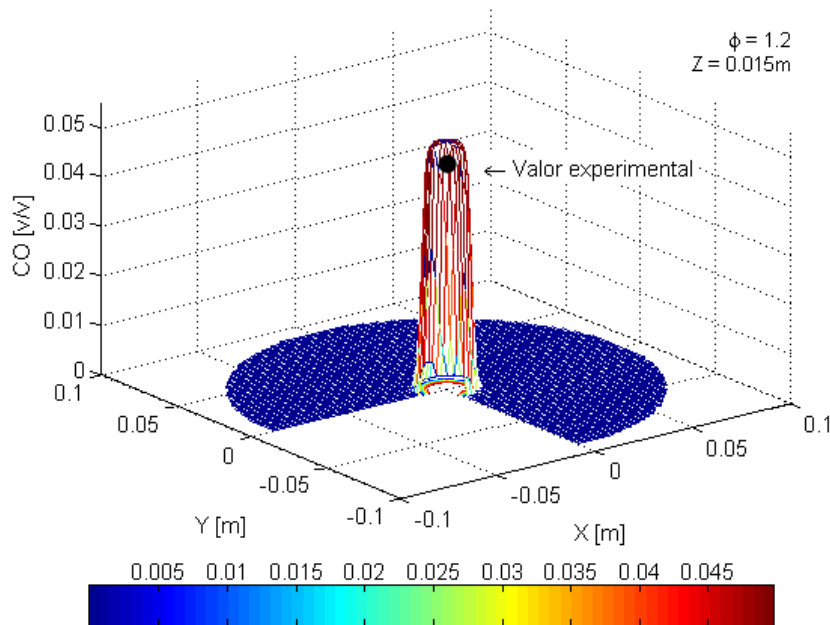


Figura 4.65: Perfil de CO à cota de 15 mm com riqueza de 1,2.

O estudo de um escoamento reactivo de morfologia tridimensional, através da utilização de uma aplicação de CFD, permite a visualização da concentração das espécies químicas em toda a superfície da cota pretendida. Desta forma, é possível criar gráficos tridimensionais com uma superfície definida pela distribuição do teor da espécie escolhida (Figuras 4.61 a 4.65). Assim os eixos da base representam a posição à cota pretendida e o perfil da espécie é definido no eixo vertical com variação de cor, de acordo com escala anexa.

4.4.2 Espécies azotadas

Devido aos métodos utilizados para quantificação de algumas espécies azotadas, verificou-se a existência de dificuldades bastante significativas na obtenção de resultados consistentes para todas as espécies azotadas mas, principalmente, para as espécies CN e NO₂, devido à ordem de grandeza dos valores analíticos.

Desta forma, apresenta-se abaixo (Figuras 4.66 a 4.70) os resultados relativos à espécie NO. Devido à diferença na ordem de grandeza entre os resultados numéricos e os experimentais foi necessário proceder à normalização dos resultados, com a finalidade de apenas mostrar que as tendências de ambos os resultados se aproximam.

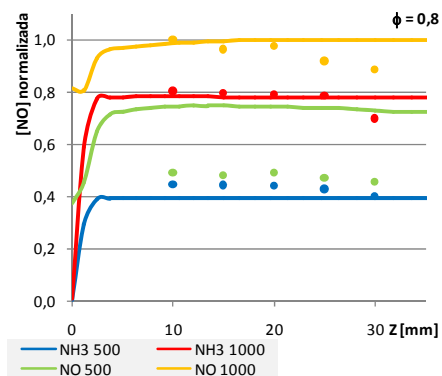


Figura 4.66: Normalização da [NO] com riqueza de 0,8 para diferentes condições de dopagem.

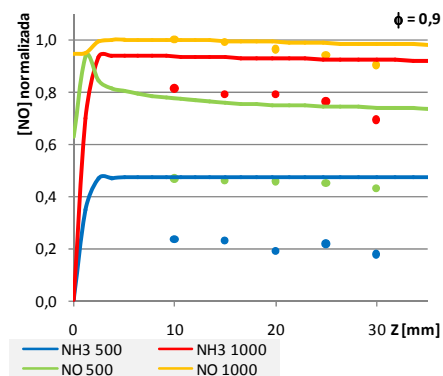


Figura 4.67: Normalização da [NO] com riqueza de 0,9 para diferentes condições de dopagem.

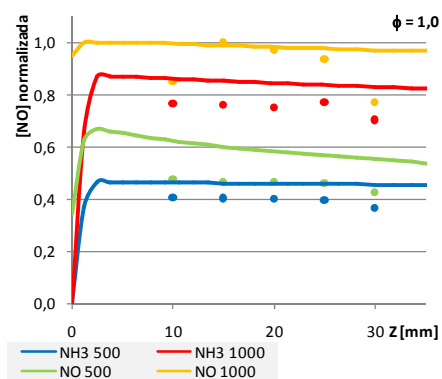


Figura 4.68: Normalização da [NO] com riqueza de 1,0 para diferentes condições de dopagem.

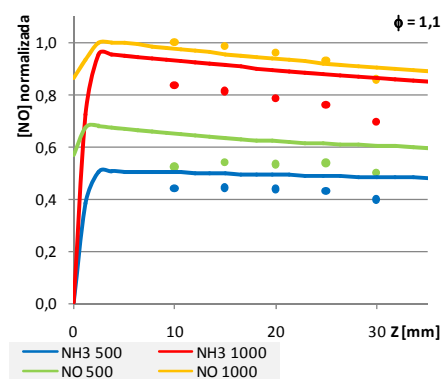


Figura 4.69: Normalização da [NO] com riqueza de 1,1 para diferentes condições de dopagem.

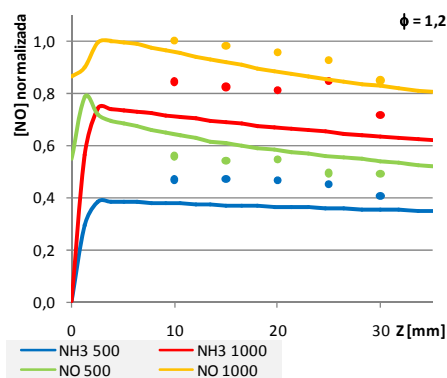


Figura 4.70: Normalização da [NO] com riqueza de 1,2 para diferentes condições de dopagem.

Assim, é possível obter uma concordância interessante nos resultados apresentados, de onde se destaca, como menos concordante, a Figura 4.67. Este tipo de situação ocorre quando o mecanismo cinético não se encontra perfeitamente desenvolvido no que respeita às espécies que se encontram em menores concentrações.

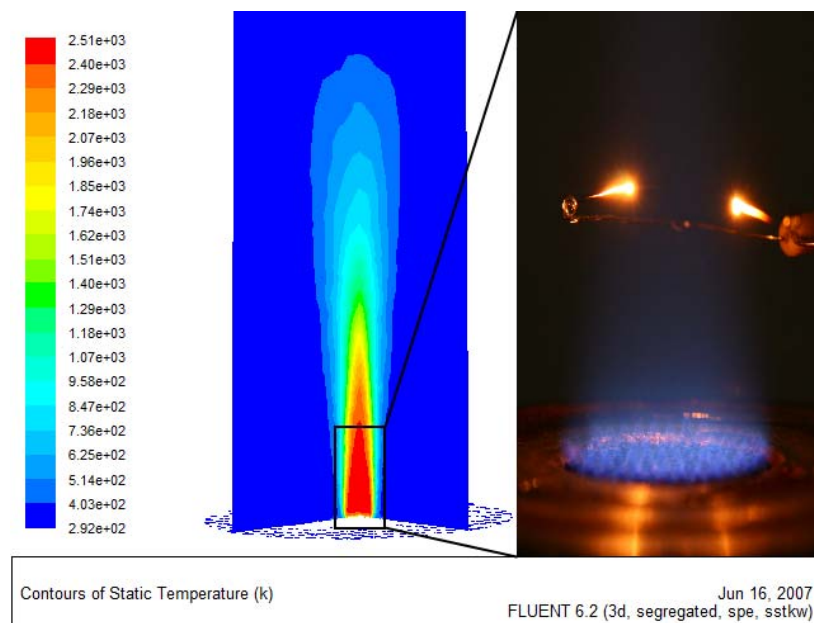
Considerando que as espécies azotadas são obtidas apenas por uma ou duas reacções no mecanismo reduzido, é indispensável que essas reacções se encontrem muito bem definidas quer na formação, quer na destruição dessas espécies. As diferenças de condições entre o estudo da reacção e a aplicação do mecanismo podem influenciar os resultados, onde se destaca a gama de funcionamento, principalmente no que respeita à temperatura, e a atmosfera utilizada que poderá ter diferentes reacções concorrentes. Assim, o mecanismo cinético utilizado deverá ser estudado à luz de uma análise de sensibilidade, com particular atenção às reacções que envolvam espécies azotadas.

As discrepâncias encontradas nestes resultados poderão, ainda, estar relacionadas com as técnicas analíticas utilizadas. O recurso a técnicas de medida que utilizem equipamento mais sofisticado, com menor dependência da manipulação das amostras por produtos químicos, deverá vir a ajudar a melhorar os resultados obtidos experimentalmente.

Neste caso, a menos boa concordância dos resultados, é um incentivo para se melhorar quer o procedimento experimental quer a formulação do modelo. No entanto, a concordância nas tendências e posições relativas dos resultados experimentais e numéricos é um indício claro da coerência do modelo proposto e do trabalho desenvolvido pois permite, ainda, encontrar pistas e definir estratégias para o desenvolvimento de trabalho futuro.

4.4.3 Temperatura

Apesar de não ser possível comparar os resultados numéricos com valores experimentais, como mencionado na secção 3.4.2 (página 127), a utilização de aplicações computacionais para simulação de escoamento reactivo permite visualizar todo o tipo de perfis. Desta forma, apresenta-se na Figura 4.71a o perfil de temperatura, em corte, de um caso sem dopagem e com $\phi = 1,0$ (Ensaio #22 do Quadro 3.7, página 115). Para efeitos de comparação apresenta-se na Figura 4.71b uma imagem obtida durante a repetição do mesmo ensaio para tentativa de medição de temperatura.



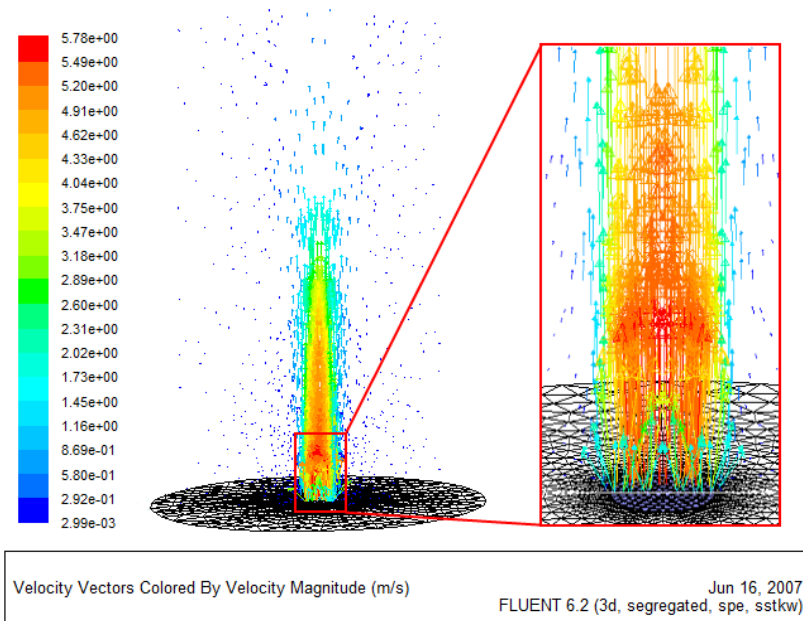
Figuras 4.71a e 4.71b: Perfil de temperatura simulado do Ensaio #22 e fotografia do mesmo ensaio em tentativa de medição de temperatura.

4.4.4 Velocidade

Tal como para o parâmetro temperatura, a velocidade não pode ser comparada com resultados experimentais. No entanto, foram efectuados cálculos à velocidade que se verificam dentro dos valores dos vectores de velocidade aqui apresentados (Secção 3.4.3). Consultando o Quadro 3.8 (página 130), pode-se verificar que a velocidade calculada para o Ensaio #22 é de $5,66 \text{ m.s}^{-1}$. Da observação das Figuras 4.72a e 4.72b pode-se verificar que o valor máximo de velocidade para o mesmo Ensaio #22 é de $5,78 \text{ m.s}^{-1}$.

A variação entre o valor calculado e o valor observado no ensaio numérico é aproximadamente 2,1%, permitindo concluir que a concordância entre os dois métodos de cálculo é bastante boa.

As Figuras 4.72a e 4.72b apresentam os vectores de velocidade em corte longitudinal no centro do queimador. A principal vantagem nesta forma de visualização é a possibilidade de observar, simultaneamente, a direcção e intensidade do escoamento reactivo. Para a adequada percepção dos vectores, foi necessário reduzir a quantidades de células a apresentar.



Figuras 4.72a e 4.72b: Perfil de velocidade simulado do Ensaio #22 e pormenor do escoamento junto aos injectores.

Capítulo V

5 Conclusões

A multidisciplinaridade deste trabalho produziu diversas conclusões em áreas tão distintas como o equipamento, os mecanismos cinéticos, o trabalho experimental e o trabalho numérico e que poderão, nem sempre, ser fáceis de descrever. Para evitar a descrição de conclusões relativas ao trabalho na sua generalidade, opta-se por apresentar as conclusões organizadas da mesma forma que o documento, de forma a facilitar a sua compreensão.

De certa forma, tentou-se organizar este capítulo de forma a que o leitor possa encontrar ligações directas com os capítulos e secções apresentados ao longo de todo o documento.

5.1 Processo

Quanto ao processo de combustão, verificou-se que existem diversas tecnologias disponíveis para quantificar os seus principais parâmetros. Embora algumas destas tecnologias sejam utilizadas há mais tempo, apresentam investimentos com menores custos e, em alguns casos, resoluções espaciais idênticas ou superiores aos de tecnologias mais recentes. Apesar da maioria das soluções utilizadas consumirem mais tempo, visto que não são *online*, em alguns casos continuam a permitir obter bons resultados.

Concluiu-se, então que os principais parâmetros a controlar num sistema de combustão deste tipo são a composição, a temperatura e, em alguma medida, a velocidade quer da mistura combustível, quer dos gases de combustão.

O estudo efectuado permite entender que a utilização de processos analíticos para a quantificação de determinadas espécies químicas e os termopares para medição de temperatura ainda são tecnologias adequadas para este tipo de trabalho, embora existam outras mais recentes, mais dispendiosas e mais fáceis de utilizar.

A evolução do estudo da cinética para a oxidação do metano, permite conhecer quais os pontos-chave dos mecanismos utilizados. Actualmente, a discussão dos mecanismos cinéticos encontra-se numa fase demasiado pormenorizada para o

trabalho que se pretendeu apresentar. Apesar de, mais recentemente, as análises de sensibilidade permitirem conhecer com maior detalhe a contribuição das diferentes espécies e reacções químicas, até determinada altura, os mecanismos mais simples já apresentavam bons resultados em relação a dados experimentais.

As espécies químicas decorrentes da oxidação do metano (C_nH_m , H_2 , O_2 , CO , CO_2 , N_2 e Ar) foram analisadas através de cromatografia gasosa, as espécies azotadas foram analisadas em analisador *online* (NO_x) e eléctrodos específicos (HCN e NH_3). A água foi contabilizada em massa. Como não foi possível a utilização dos termopares tipo C ou G (Quadro 2.10, página 71), a temperatura e a velocidade foram calculados através de, respectivamente, uma aplicação numérica (Morley, 2005) e uma equação de estado (Cabrita, 1981).

5.2 Trabalho experimental

O queimador Padley-Sugden utilizado contém 127 agulhas com diâmetro de 1,2 mm. As condições de utilização testadas indicaram um caudal de 1,3 L/min a 2,96 atm e 20 °C. Foi introduzido, na pré-mistura, oxigénio nas proporções necessárias para a obtenção de cinco valores de razão de equivalência a variar de 0,8 a 1,2. Foi introduzido árgon assumindo a mesma proporção volúmica do azoto atmosférico.

Um estudo prévio de adsorção na linha de alimentação da dopagem, permitiu concluir que era necessário alimentar cerca de 60 L da mistura de dopagem para saturar a linha de poliamida. O tempo necessário para o aquecimento da instalação, antes do ensaio, verificou-se suficiente para saturar a linha de abastecimento da dopagem.

A aplicação conjugada de soluções para recolha de HCN e NH_3 no mesmo trem de amostragem, permitiu concluir que estas duas espécies podem ser recolhidas em simultâneo desde que a amónia seja recolhida antes do cianeto de hidrogénio.

A temperatura de uma chama com árgon em substituição do azoto atmosférico é bastante mais elevada devido às diferenças existentes no calor específico desses gases. Assim tornou-se impossível realizar medições de temperatura na chama com os termopares existentes.

5.3 Mecanismo Cinético

Com base no mecanismo de Romero (1998)(ROM), foi definido um mecanismo cinético reduzido (POA). O mecanismo proposto foi comparado com o mecanismo de ROM e com 3 mecanismos detalhados. Os resultados apresentaram melhor concordância com o mecanismo POA.

As propriedades físicas das espécies químicas utilizadas em POA tiveram de ser estimadas quanto à massa volúmica, ao calor específico (a pressão constante), à viscosidade, à condutibilidade térmica e à difusividade mássica.

Apesar de terem sido estudadas duas equações de estado (a equação de estado na forma virial e a equação cúbica de estado) para estimativa da massa volúmica, verificou-se que a lei dos gases perfeitos se adequa a este trabalho, visto que, a baixas pressões e temperatura elevada, os gases apresentam um comportamento que se aproxima de um gás ideal (Coulson & Richardson, 2004).

Para o calor específico (a pressão constante) foram utilizados os coeficientes definidos por Smith *et al.* (1999) que definem dois polinómios para duas gamas de temperatura. Estes coeficientes podem ser calculados através de funções RRHO ou NRRAO (*vide* página 175). Burcat & Ruscic (2005) consideram NRRAO mais exacto, portanto sempre que essa informação se encontrou disponível foi utilizada.

Os métodos estudados para a estimativa da viscosidade permitem concluir que a determinação desta propriedade numa mistura pode ser bastante complexa. Entre os diversos métodos testados, verificou-se que o método de Chung *et al.* é mais simples de implementar que o método de Lucas e inclui uma correcção para substâncias altamente polares que o método de Chapman-Enskog não considera. Desta forma foi utilizado o método de Chung *et al.*

Foram testados 4 métodos de cálculo para a estimativa da condutibilidade térmica. Foi utilizada a equação de Stiel & Thodos, visto que apresenta valores entre as duas Correlações de Eucken (a clássica, que tende a subestimar os resultados, e a modificada que os sobrestima). A modificação de Chung *et al.* não foi utilizada apesar de permitir calcular o factor de Eucken de forma a apresentar uma tendência correcta em função da temperatura, porque esta modificação torna o cálculo mais demorado e necessita de dados adicionais.

Como todos os métodos testados no cálculo da difusividade mássica apresentam alguns casos em que as estimativas obtêm baixa concordância com os valores experimentais (Reid *et al.*, 1987, e Poling *et al.*, 2001), foi escolhido e utilizado o método do potencial de Lennard-Jones pela sua simplicidade.

5.4 Modelação

A definição do modelo computacional permitiu estudar diversos parâmetros relevantes para a simulação dos ensaios experimentais.

Desta forma, concluiu-se que um domínio computacional de 300 mm de altura e 180 mm de diâmetro, numa malha computacional com 32.482 células tetraédricas, representa adequadamente a geometria experimental com o menor

esforço computacional, principalmente através de uma maior reticulação do domínio na zona do queimador até, sensivelmente, meio da altura do domínio.

Os critérios de convergência foram estudados de forma a obter o critério mais adequado para os casos específicos. Por contingências da definição do caso, como, por exemplo, a reactividade do escoamento, a aceitação da convergência numérica é efectuada através da realização de 10.000 iterações após os resíduos numéricos deixarem de apresentar variações.

A modelação da turbulência foi exaustivamente estudada através de 7 modelos de turbulência comparados com a modelação de escoamento laminar (LAM). Alguns dos modelos foram excluídos por subestimarem (SA e KE) ou sobrestimarem os resultados (LAM e KW). Três modelos apresentavam resultados semelhantes (RNG, RKE e SST) mas as diferenças existentes entre estes modelos, no que respeita ao esforço computacional, apontou para a utilização do modelo SST. Este modelo é uma variante do KW (2 equações) e comporta-se como KW nas zonas com efeito parietal e como KE nas zonas de escoamento livre.

A modelação da radiação foi testada através de três modelos (P-1, DTRM e DO) e um negativo (ausência de modelo de radiação) e, em dois deles, diversas direcções de radiação. Verificou-se que P-1 sobrestima os fluxos de calor na presença de fontes de calor e que o modelo DTRM não pode ser utilizado em processamento paralelo. Na ausência de modelo de radiação ou com a utilização do modelo DO, os resultados não apresentaram variações.

A não utilização de um modelo de radiação implicaria um menor esforço computacional, no entanto devido à necessidade de activar um modelo de radiação para estudar outros parâmetros, optou-se pela utilização do modelo DO (2x2+1x1).

A quase inexistência de variações com a ausência ou utilização do modelo de radiação deve-se, parcialmente, ao processo de combustão do metano, em condições de pré-mistura, que produz muito pouca radiação no espectro visível, à ausência de superfícies na periferia e no topo do domínio computacional que reduz a possibilidade de diminuição da temperatura no seio da chama e, posteriormente, a distribuição, mais uniforme, dessa temperatura pelo domínio e, ainda, à inexistência de partículas no escoamento, que permitiriam trocas de energia com o meio e, posterior, emissão de energia radiante no espectro visível.

O coeficiente de absorção calculado através do modelo WSGGM implica um aumento de cerca de 90 % no tempo de cálculo, em relação à não utilização do modelo. No entanto, devido ao trabalho de outros investigadores (Coelho, 2002,

Trivic, 2004 e Boutoub, 2006), optou-se por considerar a utilização do WSGGM (*cell-based*).

Considerando que, por via das condições locais, as superfícies/fronteiras na base do queimador apenas promovem a transferência de energia por radiação em cerca de 2,7% e que não existem valores experimentais que permitam uma melhor definição dos contrangimentos a impor ao modelo, optou-se por assumir um comportamento adiabático nas superfícies do domínio computacional.

5.5 Conclusões finais

A abordagem numérica verifica-se uma ferramenta preponderante para o estudo de escoamentos ao nível industrial.

Como se pôde observar na Secção 4.4 “Validação do modelo”, a adequação do modelo numérico aos resultados experimentais apresenta uma boa concordância na parte respeitante à oxidação do metano e uma primeira aproximação, menos conseguida, na parte que respeita às espécies azotadas.

O mecanismo reduzido proposto neste trabalho (POA) permite, desde já proceder a estimativas relativas à combustão do metano com incertezas que podem ir, nos melhores casos, até aos cerca de 2% no CO₂, 5% no H₂O e no O₂ e 8% no CO, dependendo da razão de equivalência utilizada. No entanto, sempre que os valores analíticos se aproximam do zero, a incerteza relativa aumenta de forma bastante significativa. Desta forma, esta situação verifica-se quanto ao CO nas misturas pobres em combustível e quanto ao O₂ nas misturas ricas.

As espécies azotadas são muito sensíveis às reacções que as definem no mecanismo quer na formação, quer na destruição dessas espécies. Apesar do óxido de azoto apresentar tendências mais concordantes com o modelo numérico, as restantes espécies azotadas não permitiram obter conclusões válidas quanto à qualidade do mecanismo proposto. Esta situação pode-se verificar devido a vários factores:

- A ausência de uma análise de sensibilidade aos mecanismos detalhados, que permita seleccionar a(s) reacção(ões) mais adequada(s);
- As referências bibliográficas considerarem condições de ensaio que permitam a existência de reacções concorrentes que possam influenciar a produção/destruição de determinadas espécies; e
- A dificuldade em encontrar referências para algumas das reacções na gama de temperaturas obtidas na combustão do metano.

Algumas das discrepâncias encontradas nestes resultados poderão, ainda, estar relacionadas com as técnicas analíticas utilizadas. O recurso a técnicas de medida que utilizem equipamento mais sofisticado, com menor dependência da manipulação das amostras por produtos químicos, deverá reduzir a incerteza associada aos resultados experimentais.

No entanto, verifica-se que um mecanismo cinético reduzido com 46 reacções permite obter resultados muito próximos dos experimentais para a oxidação do metano na gama de trabalho estudada e que com a adição/melhoramento de algumas reacções o mesmo poderá acontecer para as espécies azotadas.

5.6 Trabalho futuro

Devido às características deste trabalho, que se efectuou com particular pormenor em duas áreas distintas, a experimental e a numérica, o trabalho futuro, também, deverá abranger essas duas áreas.

Desta forma e relativamente ao trabalho experimental, seria importante realizar este tipo de ensaios numa atmosfera controlada em relação às espécies azotadas. Apesar das medições terem sido efectuadas na zona central da chama, é de assumir que poderá ter havido difusão de azoto atmosférico para o interior da chama e que possa ter influenciado alguns dos balanços. O confinamento da chama, de forma a que a combustão se processe numa atmosfera de árgon, será um importante passo no estudo dos mecanismos de formação/destruição de óxidos de azoto.

A disponibilização de sistemas de LIF e PIV virá melhorar o trabalho experimental, que poderá agregar, idealmente, todas as análises num só sistema de medição *on-line*. Assim, seria ultrapassada a dificuldade do trabalho analítico devido aos processos de química húmida, no que respeita ao tempo de execução e à quantidade de material necessários. Adicionalmente, ficariam disponíveis perfis de velocidade e temperatura no interior da chama.

Seria, também, importante expandir o trabalho experimental a outros combustíveis como o hidrogénio e outros hidrocarbonetos de forma a validar o modelo numérico contra maiores dados experimentais, bem como proceder ao teste do modelo através da utilização de diferentes instalações de combustão.

No que respeita ao trabalho numérico, será importante reformular o mecanismo cinético proposto (POA) com base em análises de sensibilidade aos diferentes mecanismos detalhados. Por outro lado, a gama de detecção dos equipamentos ópticos mencionados permitiria, ainda, o estudo individualizado de certas reacções químicas, não limitando as análises de sensibilidade aos mecanismos detalhados disponíveis.

Mais particularmente na modelação do escoamento reactivo tridimensional, será importante a utilização de uma malha poliédrica, que acrescenta uma maior reticulação do volume de controlo permitindo, ainda assim, reduzir o número de células do domínio computacional.

Não sendo possível antever as melhorias de desempenho dos modelos disponíveis, será sempre interessante melhorar a capacidade de processamento, principalmente, através de uma utilização mais eficiente do processamento paralelo, para o qual será indispensável equipamento de comunicação em rede mais rápido e com menores tempos de latência.

Bibliografia

AA (2006), *vide* Zabetta & Hupa (2006)

Air Liquide (1976), "Gas Encyclopædia", Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, ISBN: 0444414924

Allen J. (1975), "Probe sampling of oxides of nitrogen from flames", *Combustion and Flame*, 24, pp 133-136

Atkins P. (1994), "Spectroscopy 1: rotational and vibrational spectra", in "Physical Chemistry", 5th Ed., Oxford University Press, Oxford, ISBN: 0198557302, pp 539

Axford S, Goodings J. e Hayhurst A. (1998), "Mass-Spectrometric Sampling of Ions from Flames at Atmospheric Pressure: The Effects of Applied Electric Fields and the Variation of Electric Potential in a Flame", *Combustion and Flame*, 114, pp 294-302

Axford S. e Hayhurst A. (1995), "Ionisation in premixed fuel-lean flames of H₂, O₂ and N₂. Part 1. - Naturally occurring positive ions", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91, pp 827-833

Ay J. e Sichel M. (1976), "Theoretical analysis of NO formation near the primary reaction zone in methane combustion", *Combustion and Flame*, 26, pp 1-15

Azevedo J. (2000), "Apontamentos de Complementos de Radiação", Prof. Auxiliar do DEM/IST, Fevereiro de 2000, <https://dspace.ist.utl.pt/bitstream/2295/53486/1/Radiacao.PDF>, consultado em 22.04.2007

Azevedo P. (1999), "Estudo experimental e numérico de queimador de gás natural", Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Janeiro de 1999

Bachmaier F., Eberius K. e Just Th. (1973), "The formation of nitric oxide and the detection of HCN in premixed hydrocarbon-air flames at 1 atmosphere", *Combustion Science and Technology*, 7, pp 77-84

Barnard J. e Bradley J. (1985), "Flame and Combustion", 2nd Ed., Chapman and Hall Ltd, New York, ISBN: 0412230402,

Basco N. (1965), "The Reaction of Cyanogen Radicals with Oxygen", *Proceedings of the Royal Society of London*, A283, pp 302-311

Baukal C. (2004), "Introduction", in "Industrial Burners Handbook", Baukal C. (Ed.), CRC Press LLC, ISBN: 0849313864

Baulch D., Drysdale D. e Horne D. (1973), "An assessment of rate data for high-temperature systems", *Symposium (International) on Combustion*, 14, pp 107-118

Baulch D., Cobos C., Cox R., Esser C., Frank P., Just Th., Kerr J., Pilling M., Troe J., Walker R. e Warnatz J. (1992), "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling", *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 21, pp 411-734

Bibliografia

- Baulch D., Cobos C., Cox R., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J., Murrells T., Pilling M., Troe J., Walker R. e Warnatz J. (1994a), "Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement I", *Combustion and Flame*, 98, pp 59-79
- Baulch D., Cobos C., Cox R., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J., Murrells T., Pilling M., Troe J., Walker R. e Warnatz J. (1994b), "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. Supplement", *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 23, pp 847-848
- Baulch D. (2004), "LEEDS Reaction Kinetics Database", School of Chemistry, The University of Leeds, em <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>, visitado a 30.08.2007
- Berg P., Smith G., Jeffries J. e Crosley D. (1998), "Nitric oxide formation and reburn in low-pressure methane flames", *Symposium (International) on Combustion*, 27, pp 1377-1384
- Bevington P. e Robinson D. (2003), "Data reduction and error analysis for the physical sciences", 3rd Ed., McGraw-Hill Companies Inc., New York, ISBN: 0072472278
- Bhargava A. e Westmoreland P. (1998), "Measured Flame Structure and Kinetics in a Fuel-Rich Ethylene Flame", *Combustion and Flame*, 113, pp 333-340
- Bird R., Stewart W. e Lightfoot E. (2006), "Transport phenomena", 2nd Ed., Wiley India, ISBN: 8126508086
- Blauwens J., Smets B. e Peeters J. (1976), "Mechanism of "prompt" NO formation in hydrocarbon flames", *Symposium (International) on Combustion*, 16, pp 1055-1064
- Boden J. e Thrush B. (1968), "Kinetics of Reactions Involving CN Emission. IV. Study of the Reactions of CN by Electronic Absorption Spectroscopy", *Proceedings of the Royal Society of London*, A305, pp 107-123
- Boutoub A., Benticha H. e Sassi M. (2006), "Non-gray Radiation Analysis in Participating Media with the Finite Volume Method", *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, 30, pp 183-192
- Bowman B., Pratt D. e Crowe C. (1973), "Effects of turbulent mixing and chemical kinetics on nitric oxide production in a jet-stirred reactor", *Symposium (International) on Combustion*, 14, pp 819-830
- Bowman C. (1973), "Kinetics of nitric oxide in combustion processes", *Symposium (International) on Combustion*, 14, pp 729-738
- Bowman C. (1975), "Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion", *Progress on Energy and Combustion Science*, 1, pp 33-45
- Bowman C. (1992), "Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: technology driven by regulation", *Symposium (International) on Combustion*, 24, pp 859-878
- Broekhuizen K. (2002), "A Study of the Tropospheric Oxidation of Volatile Organic Compounds Using Chemical Ionization Mass Spectrometry", PhD Thesis, Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology
- Bromly J., Barnes F., Mandyczewski R., Edwards T. and Haynes B. (1992), "An experimental investigation of the mutually sensitised oxidation of nitric oxide and n-butane", *Symposium (International) on Combustion*, 24, pp 899-907
- Bronkhorst (1997), "Mass flow meters and controllers for gases – Instruction manual", Doc. no.: 9.02.052 J de 23.12.1997

- Bulewicz E., James C. e Sugden T. (1956), "Photometric Investigations of Alkali Metals in Hydrogen Flame Gases. II. The Study of Excess Concentrations of Hydrogen Atoms in Burnt Gas Mixtures", *Proceedings of the Royal Society of London*, A235, pp 89-106
- Bulewicz E., Padley P. e Smith R. (1970), "Spectroscopic Studies of C₂, CH and OH Radicals in Low Pressure Acetylene+Oxygen Flames", *Proceedings of the Royal Society of London*, A315, pp 129-147
- Bullock G. e Cooper R. (1972), "Reactions of Cyanogen Radicals. Part 2.-Reactions with (CN)₂ and O₂", *Transactions of the Faraday Society*, 68, pp 2175-2184
- Burcat A. e Ruscic B. (2005), "Third Millennium Ideal Gas and Condensed Phase Thermochemical Database for Combustion with updates from Active Thermochemical Tables", Technion-IIT, Aerospace Engineering, and Argonne National Laboratory, Chemistry Division, ANL-05/20 e TAE 960
- Burdett N. e Hayhurst A. (1976), "Some observations of the NO⁺ ion and neutral NO in atmospheric pressure flames of acetylene and hydrogen", *Symposium (International) on Combustion*, 16, pp 903-915
- Butler C. e Hayhurst A. (1997), "Reactions of H₃O⁺ ions with free atoms of copper and with molecules of CuOH in gaseous flames", *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93, pp 1497-1506
- Cabrita I. (1981), "Formation of nitric oxide in flames", PhD Thesis, University of Sheffield
- Center for Energy Research (Combustion Division) (2005), "Chemical-Kinetic Mechanisms for Combustion Applications", University of California at San Diego
- Cernansky N. e Sawyer R. (1974), "NO and NO₂ formation in a turbulent hydrocarbon/air diffusion flame", *Symposium (International) on Combustion*, 15, pp 1039-1050
- Chaisson E. e McMillan S. (2003), "Astronomy: A Beginner's Guide to the Universe", 4th Ed., Pearson Prentice Hall, ISBN: 0131007270
- Chilka, A. e Kulkarni, A. (2005), "Modeling Turbulent Flows in Fluent", *Fluent Whitepapers*, September, 2005
- Coelho P. (2002), "Numerical simulation of radiative heat transfer from non-gray gases in three-dimensional enclosures", *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 74, pp 307-328
- Cohen N. e Westberg K. (1991), "Chemical Kinetic Data Sheets for High-Temperature Reactions. Part II", *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 20, pp 1211-1311
- Colannino J. (2004), "Combustion Basics", in "Industrial Burners Handbook", Baukal C. (Ed.), CRC Press LLC, ISBN: 0849313864
- Collier D. (2003), "Parallel Computing on a Windows® Cluster", *Fluent News*, Vol. XII, Issue 1, Spring 2003
- Cooper W. e Hershberger J. (1992), "Measurement of product branching ratios of the cyanato + nitric oxide reaction", *Journal of Physical Chemistry*, 96, pp 771-775
- Coppens F., De Ruyck J. e Konnov A. (2007), "The effects of composition on burning velocity and nitric oxide formation in laminar premixed flames of CH₄ + H₂ + O₂ + N₂", *Combustion and Flame*, 149, pp 409-417
- Coulson J. e Richardson J. (2004), "Tecnologia química", 4ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, ISBN: 9723110687

Bibliografia

- Curtis D. (2003), "Theoretical Computational Speed-Up in SPARK", Simulation Research Group Technical Reports, Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) in Berkeley, California, 17.11.2003
- Dagnelie P. (1973), "Estatística – Teoria e Métodos, Vol. 1", 2ª Ed., Publicações Europa-América, Portugal, ISBN: X830045111, pp 43
- Daily J. (1980), "Laser-induced fluorescence spectroscopy in flames", in "Laser probes for combustion chemistry", Crosley D. (Ed.), American Chemical Society Symposium Series, Vol 134, Washington, ISBN: 0841205701, pp 61
- Davies P. e Thrush B. (1968), "Reactions of Oxygen Atoms with Hydrogen Cyanide, Cyanogen Chloride and Cyanogen Bromide", Transactions of the Faraday Society, 64, pp 1836-1843
- De Soete G. (1974), "Overall reaction rates of NO and N₂ formation from fuel nitrogen", Symposium (International) on Combustion, 15, pp 1093-1102
- De Soete G. (1989), "Mecanismos de formação et de destruction des oxydes d'azote dans la combustion", Revue Générale Thermique, 330-331, pp 353-373
- Dean A., Hanson R. e Bowman C. (1990), "High temperature shock tube study of reactions of CH and C-atoms with N₂", Symposium (International) on Combustion, 23, pp 259-265
- Dean A., Hanson R. e Bowman C. (1991), "A shock tube study of reactions of carbon atoms and methylidyne with nitric oxide including product channel measurements", Journal of Physical Chemistry, 95, pp 3180-3189
- Dixon-Lewis G. (1968), "Flame Structure and Flame Reaction Kinetics. II. Transport Phenomena in Multicomponent Systems", Proceedings of the Royal Society of London, A307, pp 111-135
- Dol H., Kok J. e Oskamt B. (2002), "Turbulence Modelling For Leading-Edge Vortex Flows", 40th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Jan. 14-17, Reno, Nevada
- Drake M. e Blint R. (1991), "Relative importance of nitric oxide formation mechanisms in laminar opposed-flow diffusion flames", Combustion and Flame, 83, pp 185-203
- Dryer F. (2007), "Overview" of Combustion & Fuels Research Laboratory of Princeton University em <http://www.princeton.edu/~combust/info/overview.pdf>, visitado em 13.12.2007.
- Durão D. e Heitor M. (1992), "Modern Diagnostic Techniques for Combusting Flows: An Overview", in "Combusting Flow Diagnostics", Durão D., Heitor M., Whitelaw J. e Witze P. (Eds), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, ISBN: 0792315219, pp 1
- Eaton A., Clesceri L., Rice E. e Greenberg A. (Eds) (2005), "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 21th Ed., American Public Health Association, Washington, ISBN: 0875530478
- Eckbreth A. (1981), "Recent advances in laser diagnostics for temperature and species concentration in combustion", Symposium (International) on Combustion, 18, pp 1471-1488
- El-Bakali A., Dagaut P., Pillier L., Desgroux P., Pauwels J., Rida A. e Meunier P. (2004), "Experimental and modeling study of the oxidation of natural gas in a premixed flame, shock tube, and jet-stirred reactor", Combustion and Flame, 137, pp 109-128
- El-Sherif A. (1998), "Effects of natural gas composition on the nitrogen oxide, flame structure and burning velocity under laminar premixed flame conditions", Fuel, 77, pp 1539-1547

- Farrow R. e Rahn L. (1981), "Spatially Resolved Infra Red Absorption Measurements: Application of an Optical Stark Effect", *Optics Letters*, 6, pp 525
- Fenimore C. (1971), "Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames", *Symposium (International) on Combustion*, 13, pp 373-380
- Fenimore C. (1975), "The ratio NO₂/NO in fuel-lean flames", *Combustion and Flame*, 25, pp 85-90
- Fenimore C. (1976), "Reactions of fuel-nitrogen in rich flame gases", *Combustion and Flame*, 26, pp 249-256
- Fenimore C. (1978), "Studies of fuel-nitrogen species in rich flame gases", *Symposium (International) on Combustion*, 17, pp 661-670
- Fenimore C. e Jones G. (1957), "Nitric oxide decomposition at 2200-2400°K", *Journal of Physical Chemistry*, 61, pp 654-657
- Fenimore C. e Jones G. (1961), "Oxidation of ammonia in flames", *Journal of Physical Chemistry*, 65, pp 298-303
- Flagan R., Galant S. e Appleton J. (1974), "Rate constrained partial equilibrium models for the formation of nitric oxide from organic fuel nitrogen", *Combustion and Flame*, 22, pp 299-311
- Flower W., Hanson R. e Kruger C. (1974), "Kinetics of the reaction of nitric oxide with hydrogen", *Symposium (International) on Combustion*, 15, pp 823-832
- Fluent UG (2005), "Fluent 6.2 User's Guide", Fluent Inc., Lebanon (NH), United States, January, 2005
- Fluent News (2001), "Is My Simulation Converged?", *Newsletter Vol. 10, Issue 2, Winter, 2001*, pp 21.
- Fluent Notes (2006a), "Introductory Fluent Training - Reacting Flow Models", *Fluent User Services Center*, December, 2006
- Fluent Notes (2006b), "Introductory Fluent Training - Solver Settings", *Fluent User Services Center*, December, 2006
- Frank P., Bhaskaran K. e Just Th. (1986), "Acetylene oxidation: The reaction C₂H₂ + O at high temperatures", *Symposium (International) on Combustion*, 21, pp 885-893
- Frenklach M., Clary D., Gardiner W. e Stein S. (1984), "Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene", *Symposium (International) on Combustion*, 20, pp 887-901
- Frenklach M., Wang H. e Rabinowitz M. (1992), "Optimization and analysis of large chemical kinetic mechanisms using the solution mapping method - Combustion of methane", *Progress on Energy and Combustion Science*, 18, pp 47-73
- Fristrom R. (1990), "Flame structure studies past, present and future", *Pure and Applied Chemistry*, 62-5, pp 839-849
- Fristrom R. (1995), "Flame Structure & Processes", *Oxford University Press, USA*, ISBN: 0195071514
- Fristrom R. e Westernberg A. (1965), "Flame Structure", *McGraw-Hill, New York*, ISBN: não utiliza

Bibliografia

- Fujii N., Sagawai S., Sato T., Nosaka Y. e Miyama H. (1989), "Study of the thermal dissociation of nitrous oxide and carbon dioxide using oxygen(³P) atomic resonance absorption spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry*, 93, pp 5474-5478
- Gardiner W. e Troe J. (1984), "Rate coefficients of thermal dissociation, isomerization, and recombination techniques", in "Combustion chemistry", Gardiner W. (Ed.), Springer-Verlag, New York, ISBN: 038790963X, pp 179
- Gaydon A., e Wolfhard H. (1979), "Flames – Their structure, radiation and temperature", 4th Ed., Chapman and Hall, London, ISBN: 0412153904
- Gilbert R., Luther K. e Troe J. (1983), "Theory of thermal unimolecular reactions in the fall-off range. II. Weak collision rate constants.", *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry*, 87, pp 169-177
- Glarborg P., Miller J. e Kee R. (1986), "Kinetic modeling and sensitivity analysis of nitrogen oxide formation in well-stirred reactors", *Combustion and Flame*, 65, pp 177-202
- Glarborg P., Lilleheie N., Byggstøl S., Magnussen B., Kilpinen P. e Hupa M. (1992), "A reduced mechanism for nitrogen chemistry in methane combustion", *Symposium (International) on Combustion*, 24, pp 889-898
- Glarborg P., Johnsson J. e Dam-Johansen K. (1994), "Kinetics of homogeneous nitrous oxide decomposition", *Combustion and Flame*, 99, pp 523-532
- Glarborg P., Kubel D., Kristensen P., Hansen J. e Dam-Johansen K. (1995a), "Interactions of CO, NO_x and H₂O under post-flame conditions", *Combustion Science and Technology*, 110, pp 461-485
- Glarborg P., Dam-Johansen K. e Miller J. (1995b), "The reaction of ammonia with nitrogen dioxide in a flow reactor: implications for the NH₂ + NO₂ reaction", *International Journal of Chemical Kinetics*, 27, pp 1207-1220
- Glarborg P., Alzueta M., Dam-Johansen K. e Miller J. (1998), "Kinetic modeling of hydrocarbon/nitric oxide interactions in a flow reactor", *Combustion and Flame*, 115, pp 1-27
- Gordon S. e McBride B. (1976), "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations", Nasa Report SP-273, NASA, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio
- GRI (1999), *vide* Smith *et al.* (1999)
- Han X., Wei X., Schnell U. e Hein K. (2003), "Detailed modeling of hybrid reburn-SNCR processes for NO_x reduction in coal-fired furnaces", *Combustion and Flame*, 132, pp 374-386
- Hanson R. e Salimian S. (1984), "Survey of rate constants in the N/H/O system", in "Combustion chemistry", Gardiner W. (Ed.), Springer-Verlag, New York, ISBN: 038790963X, pp 361
- Hayhurst A. e Cabrita I. (1985), "The appearance and consumption of cyanide pool in flames in the presence of hydrocarbons and nitrogenous compounds", *Archivum Combustionis*, 5, pp 349-364
- Hayhurst A. e Hutchinson E. (1996), "The reactions and loss of nitric oxide by reburning NO in a premixed flame of hydrogen and oxygen", *Joint meeting of the Portuguese, British, Spanish and Swedish sections of the Combustion Institute*, 1, pp 6.1.1-6.1.4
- Hayhurst A. e McLean H. (1974), "Mechanism for producing NO from nitrogen in flames", *Nature*, 251, pp 303-305

- Hayhurst A. e Taylor S. (1996), "Problems encountered when continuously sampling species from a flame into a mass spectrometer: A case study involving some positive ions from a rich flame of acetylene and oxygen", Joint meeting of the Portuguese, British, Spanish and Swedish sections of the Combustion Institute, 1, pp 2.6.1-2.6.4
- Hayhurst A. e Vince I. (1977), "Production of "prompt" nitric oxide and decomposition of hydrocarbons in flames", *Nature*, 266, pp 524-525
- Hayhurst A. e Vince I. (1980), "Nitric oxide formation from N₂ in flames: the importance of "prompt" NO", *Progress on Energy and Combustion Science*, 6, pp 35-51
- Haynes B. (1977a), "Reactions of ammonia and nitric oxide in the burnt gases of fuel-rich hydrocarbon-air flames", *Combustion and Flame*, 28, pp 81-91
- Haynes B. (1977b), "The oxidation of hydrogen cyanide in fuel-rich flames", *Combustion and Flame*, 28, pp 113-121
- Haynes B., Iverach D. e Kirov N. (1974), "The behavior of nitrogen species in fuel rich hydrocarbon flames", *Symposium (International) on Combustion*, 15, pp 1103-1112
- He Y., Lin M., Wu C. e Melius C. (1992), "The reaction of HNCO with NO₂ in shock waves", *Symposium (International) on Combustion*, 24, pp 711-717
- Heberling P. (1976), "'Prompt NO" measurements at high pressures", *Symposium (International) on Combustion*, 16, pp 159-168
- Hemberger R., Muris S., Pleban K.-U. e Wolfrum J. (1994), "Na experimental and modeling study of the selective noncatalytic reduction of NO by ammonia in the presence of hydrocarbons", *Combustion and Flame*, 99, pp 660-668
- Henderson R. (2005), "Using Electrochemical Sensors for Toxic Gas Measurement – AET Buyer's Guide", *Journal of Asian Environmental Technology*, Volume 11, Issue 2, February
- Hewson J. e Williams F. (1999), "Rate-ratio asymptotic analysis of methane-air diffusion-flame structure for predicting production of oxides of nitrogen", *Combustion and Flame*, 117, pp 441-476
- Hippler H. e Troe J. (1990), "Thermodynamic properties of benzyl radicals: enthalpy of formation from toluene, benzyl iodide, and dibenzyl dissociation equilibria", *Journal of Physical Chemistry*, 94, pp 3803-3806
- Holman J. (1988), "Thermodynamics", 4th Ed., McGraw-Hill Book Company, Singapore, ISBN: 007100470X, pp 610
- Hori M. (1980), "Effects of probing conditions on NO₂/NO_x ratios", *Combustion Science and Technology*, 23, pp 131-135
- Hori M. (1986), "Experimental study of nitrogen dioxide formation in combustion systems", *Symposium (International) on Combustion*, 21, pp 1181-1188
- Hori M., Matsunaga N., Malte P. e Marinov N. (1992), "The effect of low-concentration fuels on the conversion of nitric oxide to nitrogen dioxide", *Symposium (International) on Combustion*, 24, pp 909-916

Bibliografia

- Hori M., Matsunaga N., Marinov N., Pitz W. e Westbrook C. (1998), "An experimental and kinetic calculation of the promotion effect of hydrocarbons on the NO-NO₂ conversion in a flow reactor", Symposium (International) on Combustion, 27, pp 389-396
- Housand C., Kovach C. e Schaefer P. (2004), "Modeling and Simulation Software Enables Integrated Parallel Processing for Monte Carlo Analysis: Dramatic reduction in computation time can be achieved with clusters", Scientific Computing & Instrumentation, September 1, 2004
- Howard C. (1980), "Kinetic study of the equilibrium $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{NO}_2$ and the thermochemistry of HO₂", Journal of the American Chemical Society, 102, pp 6937-6941
- Hughes K., Tomlin A., Hampartsoumian E., Nimmo W., Zsély I., Ujvári M., Turányi T., Clague A. e Pilling M. (2001), "An investigation of important gas-phase reactions of nitrogenous species from the simulation of experimental measurements in combustion systems", Combustion and Flame, 124, pp 573-589
- Iverach D., Basden K. e Kirov N. (1973b), "Formation of nitric oxide in fuel-lean and fuel-rich flames", Symposium (International) on Combustion, 14, pp 767-775
- Iverach D., Kirov N. e Haynes B. (1973a), "The formation of nitric oxide in fuel-rich flames", Combustion Science and Technology, 8, pp 159-164
- Jaasma D. e Borman G. (1980), "Peculiarities associated with the measurement of oxides of nitrogen produced by diffusion flames", Combustion Science and Technology, 23, pp 83-88
- Johnson G., Smith M. e Mulcahy M. (1978), "The presence of NO₂ in premixed flames", Symposium (International) on Combustion, 17, pp 647-660
- Johnsson J., Glarborg P. e Dim-Johansen K. (1992), "Thermal dissociation of nitrous oxide at medium temperatures", Symposium (International) on Combustion, 24, pp 917-923
- Kaskan W. e Hughes D. (1973), "Mechanism of decay of ammonia in flame gases from an NH₃/O₂ flame", Combustion and Flame, 20, pp 381-388
- Kee R., Rupley F., Miller J., Coltrin M., Grcar J., Meeks E., Moffat H., Lutz A., Dixon-Lewis G., Smooke M., Warnatz J., Evans G., Larson R., Mitchell R., Petzold L., Reynolds W., Caracotsios M., Stewart W., Glarborg P., Wang C., Adigun O., Houf W., Chou (2003), "Chemkin Collection, Release 3.7.1", Reaction Design Inc., San Diego, California
- Kennedy I. (1997), "Models of soot formation and oxidation", Progress in Energy and Combustion Science, 23, pp 95-132
- Kilpinen P. e Hupa M. (1991), "Homogeneous N₂O chemistry at fluidized bed combustion conditions: A kinetic modeling study", Combustion and Flame, 85, pp 94-104
- Kim T., Yetter R. e Dryer F. (1994), "New results on moist CO oxidation: High pressure, high temperature experiments and comprehensive kinetic modelling", Symposium (International) on Combustion, 25, pp 759-766
- Ko T. e Fontijn A. (1991), "High-temperature photochemistry kinetics study of the reaction $\text{H} + \text{NO}_2 = \text{OH} + \text{NO}$ from 296 to 760 K", Journal of Physical Chemistry, 95, pp 3984-3987
- Kolb T., Jansohn P. e Leuckel W. (1988), "Reduction of NO_x emission in turbulent combustion by fuel-staging/effects of mixing and stoichiometry in the reduction zone", Symposium (International) on Combustion, 22, pp 1193-1203

- KON (2000), *vide* Konnov (2000)
- Konnov A. (2000), "Detailed Reaction Mechanism for Small Hydrocarbons Combustion", Release 0.5, em <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov/>, visitado em 30.08.2007
- Konnov A., Zhu J., Bromly J. e Zhang D. (2005), "The effect of NO and NO₂ on the partial oxidation of methane: experiments and modeling", Symposium (International) on Combustion, 30, pp 1093-1100
- Kotlar A., Gelb A. e Crosley D. (1980), "A multilevel model of response to laser-fluorescence excitation in the hydroxyl radical", in "Laser probes for combustion chemistry", Crosley D. (Ed.), American Chemical Society Symposium Series, Vol 134, Washington, ISBN: 0841205701, pp 137
- Kramlich J. e Linak W. (1994), "Nitrous oxide behavior in the atmosphere, and in combustion and industrial systems", Progress on Energy and Combustion Science, 20, pp 149-202
- Kremenetsky M., Tysinger T. e Posey S. (2001), "Considerations for Parallel CFD Enhancements on SGI ccNUMA and Cluster Architectures", 10th Copper Mountain Conference on Multigrid Methods, 1 a 6 de Abril, Universidade do Colorado, E.U.A.
- Kumar P. e Mohan D. (2002), "Photochemical smog: mechanism, ill-effects, and control", TERI Information Digest on Energy and Environment, 1, pp 445-456
- Lagendijk E. (2000), "Six ways to solve a "simple" problem: fitting a straight line to measurement data", Second European Conference on "Physics Teaching in Engineering Education", Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary, 14-17 June 2000
- Laidler K. (1987), "Chemical kinetics", 3rd Ed., Harper Collins Publishers, New York, ISBN: 0060438622
- Lee C., Oh C. e Kim J. (2004), "Numerical and experimental investigations of the NO_x emission characteristics of CH₄-air coflow jet flames", Fuel, 83, pp 2323-2334
- Lei Z. (2003), "Turbulence Modeling for the Separated Flow over an SST Configuration", Proceedings of Symposium on Computational Fluid Dynamics, Vol. 17, pp A11-1, Japan
- Lépinette A., Liñán A., Lázaro B. e Sánchez A. (2005), "Reduced kinetics and coupling functions for calculating CO and NO emissions in gas-turbine combustion", Combustion Science and Technology, 177, pp 907-931
- Lewis B. e Von Elbe G. (1987), "Combustion, flames and explosions of gases", Academic Press Inc., ISBN: 0124467512
- Lifshitz A., Tamburu C., Frank P. e Just Th. (1993), "The Reaction $\text{CH}_3 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$. Experimental and Modeling Study", Journal of Physical Chemistry, 97, pp 4085-4090
- Lindackers D., Burmeister M. e Roth P. (1990), "Perturbation studies of high temperature C and CH reactions with N₂ and NO", Symposium (International) on Combustion, 23, pp 251-257
- Lindemann F. (1922), "Discussion on "The radiation theory of chemical action"", Transactions of the Faraday Society, 7, pp 598-604
- Linder D., Duan X. e Page M. (1995), "Ab Initio Variational Transition State Theory Calculations for the $\text{H} + \text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NH}$ Hydrogen Abstraction Reaction on the Triplet Potential Energy Surface", Journal of Physical Chemistry, 99, pp 11458-11463

Bibliografia

- Lindstedt R., Lockwood F. e Selim M. (1994), "Detailed kinetic modelling of chemistry and temperature effects on ammonia oxidation", *Combustion Science and Technology*, 99, pp 253-276
- Lindstedt R. e Skevis G. (1997), "Chemistry of acetylene flames", *Combustion Science and Technology*, 125, pp 73-137
- Linnerud I., Kaspersen P. e Jaeger T. (1998), "Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy", *Applied Physics B – Lasers and Optics*, 67, pp 297-305
- Liu F., Garbett E. e Swithenbank J. (1992), "Effects of anisotropic scattering on radiative heat transfer using the P-1 approximation", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 35, N 10, pp 2491-2499
- LLNL (1998), *vide* Hori *et al.* (1998)
- Lopes H. (1989), "Estudos cinéticos em chamas de pré-mistura a altas temperaturas - Chamas de propano", LNETI - DEC, Relatório interno
- Lopes H. e Carvalho I. (1988), "Estudos cinéticos em chamas de pré-mistura a altas temperaturas", LNETI - DEC, Relatório interno 000171, pp 22
- LUM (2004), *vide* Baulch (2004)
- Lutz A., Kee R., Miller J., Dwyer H. e Oppenheim A. (1988), "Dynamic effects of autoignition centers for hydrogen and C_{1,2}-Hydrocarbon fuels", *Symposium (International) on Combustion*, 22, pp 1683-1693
- Maclean D. e Wagner H. (1967), "The structure of the reaction zones of ammonia-oxygen and hydrazine-decomposition flames", *Symposium (International) on Combustion*, 11, pp 871-878
- Madronich S. (1993), "Tropospheric photochemistry and its response to UV changes", in "The role of the stratosphere in global change", NATO-ASI Series, Chanin M. (Ed) Amsterdam: Springer-Verlag, Vol. 18, 437-61
- Malte P. e Pratt D. (1974), "Measurement of atomic oxygen and nitrogen oxides in jet-stirred combustion", *Symposium (International) on Combustion*, 15, pp 1061-1070
- Malte P., Schmidt S. e Pratt D. (1976), "Hydroxyl radical and atomic oxygen concentrations in high-intensity turbulent combustion", *Symposium (International) on Combustion*, 16, pp 145-155
- Marinov N., Pitz W., Westbrook C., Castaldi M. e Senkan S. (1996), "Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames", *Combustion Science and Technology*, 116, pp 211-287
- Markus M., Roth P. e Just Th. (1996), "A shock tube study of the reactions of CH with CO₂ and O₂", *International Journal of Chemical Kinetics*, 28, pp 171-179
- Marro M., Pivovarov M. e Miller J. (1997), "Strategy for the Simplification of Nitric Oxide Chemistry in a Laminar Methane/Air", *Combustion and Flame*, 111, pp 208-221
- Marshall P., Fontijn A. e Melius C. (1987), "High-temperature photochemistry and BAC-MP4 studies of the reaction between ground-state H atoms and N₂O", *Journal of Chemical Physics*, 86, pp 5540-5549
- Marshall P., Ko T. e Fontijn A. (1989), "High-temperature photochemistry kinetics studies of the reactions of H(1²S) and D(1²S) with N₂O", *Journal of Physical Chemistry*, 93, pp 1922-1927

- Martin F. e Dederick P. (1976), "NO_x From Fuel Nitrogen in Two-Stage Combustion", Symposium (International) on Combustion, 16, pp 191-198
- Mathis W. e Ellzey J. (2003), "Flame stabilization, operating range and emissions for a methane/air porous burner", Combustion Science and Technology, 175, pp 825-839
- Merryman E. e Levy A. (1974), "Nitrogen oxide formation in flames: The roles of NO₂ and fuel nitrogen", Symposium (International) on Combustion, 15, pp 1073-1083
- Mertens J., Chang A., Hanson R. e Bowman C. (1991), "A shock tube study of the reactions of NH with NO, O₂, and O", International Journal of Chemical Kinetics, 23, pp 173-196
- Mertens J., Chang A., Hanson R. e Bowman C. (1992a), "A shock tube study of the reactions of atomic oxygen with isocyanic acid", International Journal of Chemical Kinetics, 24, pp 279-295
- Mertens J., Dean A., Hanson R. e Bowman C. (1992b), "A shock tube study of reactions of NCO with O and NO using NCO laser absorption", Symposium (International) on Combustion, 24, pp 701-710
- Michael J. (1992), "Measurement of thermal rate constants by flash or laser photolysis in shock tubes: oxidations of H₂ e D₂", Progress on Energy and Combustion Science, 18, pp 327-347
- Michael J., Sutherland J. e Klemm R. (1986), "Rate constant for the reaction, atomic hydrogen + ammonia, over the temperature range, 750-1777 K", Journal of Physical Chemistry, 90, pp 497-500
- Miller J. e Bowman C. (1989), "Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion", Progress on Energy and Combustion Science, 15, pp 287-338
- Miller J., Branch M., McLean W., Chandler D., Smooke M. e Kee R. (1984), "The conversion of HCN to NO and N₂ in H₂-O₂-HCN-Ar flames at low pressure", Symposium (International) on Combustion, 20, pp 673-684
- Miller J. e Melius C. (1992a), "Kinetic and thermodynamic issues in the formation of aromatic compounds in flames of aliphatic fuels", Combustion and Flame, 91, pp 21-39
- Miller J. e Melius C. (1992b), "The reactions of imidogen with nitric oxide and molecular oxygen", Symposium (International) on Combustion, 24, pp 719-726
- Miller J. e Miller J. (2000), "Statistics and chemometrics for analytical chemistry", 4th Ed., Pearson – Prentice Hall, England, ISBN: 0130228885
- Miyauchi T., Mori Y. e Imamura A. (1976), "A study of nitric oxide formation in fuel-rich hydrocarbon flames: role of cyanide species, H, OH and O", Symposium (International) on Combustion, 16, pp 1073-1082
- Morley C. (1976), "The formation and destruction of hydrogen cyanide from atmospheric and fuel nitrogen in rich atmospheric-pressure flames", Combustion and Flame, 27, pp 189-204
- Morley C. (2005), "Gaseq - A Chemical Equilibrium Program for Windows", em <http://www.gaseq.co.uk/>, visitado em 30.08.2007
- Morrison R. e Boyd R. (1986), "Química orgânica", 8ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, ISBN: não utilizado, pp 1225
- Mueller M., Yetter R. e Dryer F. (1999), "Flow reactor studies and kinetic modeling of the H₂/O₂/NO_x and CO/H₂O/O₂/NO_x reactions", International Journal of Chemical Kinetics, 31, pp 705-724

Bibliografia

- Mulvihill J. e Phillips L. (1974), "Breakdown of cyanogen in fuel-rich $H_2/N_2/O_2$ flames", Symposium (International) on Combustion, 15, pp 1113-1122
- Myerson A. (1974), "The reduction of nitric oxide in simulated combustion effluents by hydrocarbon-oxygen mixtures", Symposium (International) on Combustion, 15, pp 1085-1102
- Nelson P. e Haynes B. (1994), "Hydrocarbon-Nox interactions at low temperatures - 1. Conversion of NO to NO_2 promoted by propane and the formation of HNCO", Symposium (International) on Combustion, 25, pp 1003-1010
- Newell H. (1980), "Beyond the atmosphere – Early years of space science", Report NASA SP-4211, Chapter 6, NASA History Office, Washington
- Padley P. e Sugden T. (1958), "Photometric investigations of alkali metals in hydrogen flame gases. IV, Thermal and chemiluminescent effects produced by free radicals", Proceedings of the Royal Society of London, A248, pp 248-265
- Palau G., Weitbrecht V., Stösser T., Bleninger T., Hofmann B., Maier M. e Roth K. (2007), "Numerical Simulations to predict the hydrodynamics and the related mixing processes in water storage tanks", Proceedings of 32nd Congress of International Association of Hydraulic Engineering & Research, July 1-6, Venice, Italy
- Peeters J. e Mahnen G. (1973), "Reaction mechanisms and rate constants of elementary steps in methane-oxygen flames", Symposium (International) on Combustion, 14, pp 133-146
- Peeters J. e Vinckier C. (1974), "Production of chemi-ions and formation of CH and CH_2 radicals in methane-oxygen and ethylene-oxygen flames", Symposium (International) on Combustion, 15, pp 969-977
- Petrova M. e Williams F. (2006), "A small detailed chemical-kinetic mechanism for hydrocarbon combustion", Combustion and Flame, 144, pp 526-544
- Pine S. (1987), "Organic Chemistry", 5th Ed., McGraw-Hill Book Company, ISBN: 0071002421
- Plummer D. (2003), "Tropospheric Ozone Chemistry", presentation in Global Chemistry and Climate of the Troposphere and Lower Stratosphere Summer School, University of Toronto, Department of Physics, Montréal, Canada, August 7-13
- Poling B., Prausnitz J. e O'Connell J. (2001), "The Properties of Gases & Liquids", 5th Ed., McGraw-Hill, ISBN: 0070116822
- Reid R., Prausnitz J. e Poling B. (1987), "The Properties of Gases & Liquids", 4th Ed., McGraw-Hill Book Company, ISBN: 0070517991
- Rightley M. e Williams F. (1997), "Structures of CO diffusion flames near extinction", Combustion Science and Technology, 125, pp 181-200
- Rodgers, P. e Evely V. (2004), "Application Of Low-Reynolds Number Turbulent Flow Models To The Prediction Of Electronic Component Heat Transfer", Proceedings of the Ninth Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronics Systems, pp. 495-583
- Rodrigues L. e Nascimento M. (2007), "Análise aerodinâmica para câmara de combustão de turbina a gás", 8º Congresso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica, 23 a 25 de Outubro, Pontificia Universidad Católica del Perú, Cusco, Perú

- Rohsenow W. e Hartnett J. (1973), "Handbook of heat transfer", McGraw-Hill Book Company, ISBN: 0070535760
- ROM (1998), *vide* Romero (1998)
- Romero C. (1998), "Reduced mechanism for NO_x formation in laminar premixed CH₄/air flames", *Fuel*, 77, pp 669-675
- Safrany D., Reeves R. e Hartek P. (1964), "The Reaction of CH Radicals with Ammonia", *Journal of American Chemical Society*, 86, pp 3160-3160
- Santos A. (1989), "Reatores químicos", Vol I, Fundação Calouste Gulbenkian, ISBN: 9723105195
- Sarofim A. e Pohl J. (1973), "Kinetics of nitric oxide formation in premixed laminar flames", *Symposium (International) on Combustion*, 14, pp 739-754
- Schefer R. e Sawyer R. (1976), "Lean premixed recirculating flow combustion for control of oxides of nitrogen", *Symposium (International) on Combustion*, 16, pp 119-134
- Schmidt C. e Bowman C. (2001), "Flow reactor study of the effect of pressure on the thermal de-NO_x process", *Combustion and Flame*, 127, pp 1958-1970
- SDM (2005), *vide* Center for Energy Research (2005)
- Seasholtz R. e Greer L. (1998), "Rayleigh Scattering Diagnostic for Measurement of Temperature and Velocity in Harsh Environments", Report NASA/TM-1998-206980, NASA, Lewis Research Center, Cleveland, Ohio
- Seery D. e Zabielski M. (1977), "Mass spectrometer probing of a CO-NH₃-O₂ flame", *Combustion and Flame*, 28, pp 93-99
- Seitzman J. e Hanson R. (1992), "Planar fluorescence imaging: Basic concepts for scalar and velocity measurements", in "Combusting Flow Diagnostics", Durão D., Heitor M., Whitelaw J. e Witze P. (Eds), Kluwer Academic Publishers, Netherlands, ISBN: 0792315219, pp 137
- Shen B., Yao Q. e Xu X. (2004), "Kinetic model for natural gas reburning", *Fuel Processing Technology*, 85, pp 1301-1315
- Simonaitis R. e Heicklen J. (1974), "Reactions of CH₃O₂ with NO and NO₂", *Journal of Physical Chemistry*, 78, pp 2417-2421
- Sitney L. (1959), "PUBCO-1, an IBM 704 code for computing the ideal thermodynamic functions of a polyatomic gas molecule", Report NASA/LA-2278, NASA, Los Alamos Scientific Laboratory, University of California, Los Alamos, New Mexico
- Skreiberg Ø., Kilpinen P. e Glarborg P. (2004), "Ammonia chemistry below 1400 K under fuel-rich conditions in a flow reactor", *Combustion and Flame*, 136, pp 501-518
- Slanger T., Wood B. e Black G. (1973), "Investigation of the rate coefficient for O(3p) + NO₂ = O₂ + NO", *International Journal of Chemical Kinetics*, Volume 5, Issue 4, pp 615-620
- Smith G., Golden D., Frenklach M., Moriarty N., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C., Hanson R., Song S., Gardiner W., Lissianski V. e Qin Z. (1999), "GRI-Mech 3.0 - An Optimized Detailed Chemical Reaction Mechanism for Methane Combustion", em http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/, visitado em 28.08.2007

Bibliografia

- Smooke M., Lin P., Lam J. e Long M. (1990), "Computational and experimental study of a laminar axisymmetric methane-air diffusion flame", Symposium (International) on Combustion, 23, pp 575-582
- Smooke M., Xu Y., Zurn R., Lin P., Frank J. e Long M. (1992), "Computational and experimental study of OH and CH radicals in axisymmetric laminar diffusion flame", Symposium (International) on Combustion, 24, pp 813-821
- Smucker M. e Ellzey J. (2004), "Computational and experimental study of a two-section porous burner", Combustion Science and Technology, 176, pp 1171-1189
- Somers L. (1994), "Simulation of flat flames with detailed and reduced chemical models", PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands
- Stevenson W. (1982), "Laser Doppler Velocimetry: A Status Report", Proceedings of the IEEE, Vol. 70, pp 652-658
- Stewart P., Larson C. e Golden D. (1989), "Pressure and temperature dependence of reactions proceeding via a bound complex. 2. Application to $2\text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$ ", Combustion and Flame, 75, pp 25-31
- Strobel N. (2004), "Discrete spectrum", in "Astronomy notes", McGraw-Hill's International Sales Office in Columbus, Ohio (USA), ISBN: 0077235746
- Sullivan N., Jensen A., Glarborg P., Day M., Grcar J., Bell J., Pope C. e Kee R. (2002), "Ammonia conversion and NOx formation in laminar coflowing nonpremixed methane-air flames", Combustion and Flame, 131, pp 285-298
- Sung C., Law C. e Chen J.-Y. (2001), "Augmented Reduced Mechanisms for NO Emission in Methane Oxidation", Combustion and Flame, 125, pp 906-919
- Tagaki T., Ogasawara M., Fujii K. e Daizo M. (1974), "A study of nitric oxide formation in turbulent diffusion flames", Symposium (International) on Combustion, 15, pp 1051-1059
- Takagi T., Tatsumi T. e Ogasawara M. (1979), "Nitric oxide formation from fuel nitrogen in staged combustion: Roles of HCN and NH", Combustion and Flame, 35, pp 17-25
- TGrid UG (2005), "TGrid 3.6 User's Guide", Fluent Inc., Lebanon (NH), United States, January, 2004
- Thompson D., Brown T. e Beér J. (1972), "NOx formation in combustion", Combustion and Flame, 19, pp 69-79
- Thorne L., Branch M., Chandler D., Kee R. e Miller J. (1986), "Hydrocarbon/nitric oxide interactions in low-pressure flames", Symposium (International) on Combustion, 21, pp 965-977
- Trindade T. (1996), "Modelação do escoamento e combustão de biomassa em fornalhas ciclónicas", Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Julho de 1996
- Trivic D. (2004), "Modeling of 3-D non-gray gases radiation by coupling the finite volume method with weighted sum of gray gases model", International Journal of Heat and Mass Transfer, 47, pp 1367-1382
- Troe J. (2000), "Detailed modeling of the temperature and pressure dependence of the reaction $\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) \rightleftharpoons \text{HO}_2 (+\text{M})$ ", Symposium (Int.) on Combustion, 28, pp 1463-1469

- Tsang W. e Herron J. (1991), "Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion I. Reactions Involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN and N₂O", *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 20, pp 609-663
- Van Ness H. e Abbott M. (1982), "Classical Thermodynamics of non Electrolyte Solutions", McGraw-Hill, New York, ISBN: 0070670951
- Vandooren J., Branch M. e Van Tiggelen P. (1992), "Comparisons of the structure of stoichiometric CH₄-N₂O-Ar and CH₄-O₂-Ar flames by molecular beam sampling and mass spectrometric analysis", *Combustion and Flame*, 90, pp 247-258
- Volponi J., McLean W., Fristrom R. e Munir Z. (1986), "Determination of H, O and OH by Deuterium Scavenging", *Combustion and Flame*, 65, pp 243
- Walmsley A. (2006), "Statistical Evaluation of Data", in "Practical guide to chemometrics", 2nd Ed., Gemperline P. (Ed.), CRC Press, Taylor Francis Group, Boca Raton, Flórida, ISBN: 1574447831
- Walter D., Grotheer H., Davies J., Pilling M. e Wagner A. (1990), "Experimental and Theoretical Study of the Recombination Reaction $\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$ ", *Symposium (International) on Combustion*, 23, pp 107-114
- Wang H. e Frenklach M. (1997), "A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames", *Combustion and Flame*, 110, pp 173-221
- Wendt J. e Ekmann J. (1975), "Effect of fuel sulfur species on nitrogen oxide emissions from premixed flames", *Combustion and Flame*, 25, pp 355-360
- Westbrook C. e Dryer F. (1981), "Chemical kinetics and modeling of combustion processes", *Symposium (International) on Combustion*, 18, pp 749-767
- Westbrook C. e Dryer F. (1981), "Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames", *Combustion Science and Technology*, 27, pp 31-43
- Westbrook C., Dryer F. e Shug K. (1982), "A comprehensive mechanism for the pyrolysis and oxidation of ethylene", *Symposium (International) on Combustion*, 19, pp 153-166
- Wooldridge S., Hanson R. e Bowman C. (1995), "Simultaneous laser absorption measurements of CN and OH in a shock tube study of $\text{HCN} + \text{OH} \rightleftharpoons$ products", *International Journal of Chemical Kinetics*, 27, pp 1075-1087
- World Health Organization Regional Office for Europe (2000), "Air Quality Guidelines for Europe", 2nd Ed., WHO Regional Publications, No. 91, European Series, Copenhagen, Denmark
- World Health Organization Regional Office for Europe (2003), "Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide", Report on a WHO Working Group, Bonn, Germany
- Yamagishi K., Nozawa M., Yoshie T., Tokumoto T. e Kakegawa Y. (1974), "A study of NO_x emission characteristics in two stage combustion", *Symposium (International) on Combustion*, 15, pp 1157-1165
- Yaws C., Miller J., Shah P., Schorr G. e Patel P. (1976), "Correlation constants for chemical compounds (Gas thermal conductivity, gas viscosity, liquid viscosity and vapor pressure)", *Chemical Engineering*, 83, pp 153-162

Bibliografia

- Zabetta E. e Hupa M. (2006), "A Detailed Kinetic Mechanism with Methanol for Simulating Biomass Combustion and N-Pollutants", Submitted to international scientific journal.
- Zeldovich J. (1946), "The oxidation of nitrogen in combustion and explosions", Acta Physicochimica U.R.S.S., XXI, pp 577-628

Anexo A

Reacções

Verificou-se que a descrição da evolução do estudo da cinética da química do azoto, apresentada no Capítulo II, consegue reunir cerca de 60 reacções. Não se pretende que estas reacções representem um mecanismo cinético por si só, inclusivamente por não incluírem dados cinéticos, mas são, com certeza precursoras dos principais mecanismos existentes.

Apresenta-se, neste anexo, todas as reacções descritas no Capítulo II de forma a permitir uma consulta facilitada da existência de determinada reacção.

R2.1	$O+N_2 \rightleftharpoons NO+N$
R2.2	$N+O_2 \rightleftharpoons NO+O$
R2.3	$N+OH \rightleftharpoons NO+H$
R2.4	$CH+N_2 \rightleftharpoons HCN+N$
R2.5	$C_2+N_2 \rightleftharpoons CN+CN$
R2.6	$HCN+H \rightleftharpoons CN+H_2$
R2.7	$CH_3+O \rightleftharpoons CH_2+OH$
R2.8	$CH_2+OH \rightleftharpoons CH+H_2O$
R2.9	$C_2H_4+O \rightleftharpoons CH_2+CH_2O$
R2.10	$CH+H \rightleftharpoons C+H_2$
R2.11	$CH+O_2 \rightleftharpoons CO_i+HO_2-i \text{ (i = 0, 1 ou 2)}$
R2.12	$CH_3O+N_2 \rightleftharpoons HNCO+NH_2$
R2.13	$C_2H+N_2 \rightleftharpoons HCN+CN$
R2.14	$C+N_2 \rightleftharpoons CN+N$
R2.15	$CH_2+N_2 \rightleftharpoons HCN+NH$
R2.16	$NH+OH \rightleftharpoons N+H_2O$
R2.17	$CN+O_2 \rightleftharpoons NO+CO$
R2.18	$HCN+OH \rightleftharpoons CN+H_2O$
R2.19	$HCN+H_2O \rightleftharpoons HNCO+H_2$
R2.20	$HNCO+H_2O \rightleftharpoons NH_3+CO_2$
R2.21	$CN+OH \rightleftharpoons OCN+H$
R2.22	$OCN+H_i \rightleftharpoons CO+NH_i$
R2.23	$HCN+O \rightleftharpoons OCN+H$
R2.24	$CN+O_2 \rightleftharpoons OCN+O(3P)$
R2.25	$H+C_2N_2 \rightleftharpoons HCN+CN$
R2.26	$CN+CO_2 \rightleftharpoons OCN+CO$
R2.27	$HCN+OH \rightleftharpoons HOCN+H$
R2.28	$OCN+H_2 \rightleftharpoons HNCO+H$
R2.29	$HNCO+H \rightleftharpoons NH_2+CO$
R2.30	$HOCN \rightleftharpoons HNCO$
R2.31	$HOCN+H \rightleftharpoons OCN+H_2$
R2.32	$NI+O_x \rightleftharpoons NO+IO_x-1$
R2.33	$NI'+NO \rightleftharpoons N_2+I'O$
R2.34	$NH_i+(O)H \rightleftharpoons NH_{i-1}+H_2(O)$
R2.35	$[N]_c = [NO]+[HCN]+[NH_3]$
R2.36	$CH+NO \rightleftharpoons HCO+N$

R2.37	$\text{CH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{O}$
R2.38	$\text{HCN} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{HCO}$
R2.39	$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{OH}$
R2.40	$\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
R2.41	$\text{NH} + \text{CH} \rightleftharpoons \text{HCN} + \text{H}$
R2.42	$\text{NH} + \text{NH}_j \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H} + j$
R2.43	$6\text{NO} + 4\text{CH} \rightleftharpoons 4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$
R2.44	$[\text{NO}]_{\text{max}} = k_{\text{R2.31}}[\text{NI}][\text{Ox}]/k_{\text{R2.32}}[\text{NI}']$
R2.45	$\text{NH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{N} + \text{OH}$
R2.46	$\text{NH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{N} + \text{H}_2$
R2.47	$\text{NH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}$
R2.48	$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$
R2.49	$\text{N} + \text{NH} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{H}$
R2.50	$\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{O}$
R2.51	$\text{NH} + \text{NH} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H} + \text{H}$
R2.52	$\text{NH}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$
R2.53	$\text{NH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH}_2 + \text{H}_2$
R2.54	$\text{NH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$
R2.55	$\text{NH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$
R2.56	$\text{OCN} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{NO}$
R2.57	$\text{NH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{OH}$
R2.58	$\text{NO} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{OH}$
R2.59	$\text{NO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}$
R2.60	$\text{NO}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}_2$

Anexo B

Soluções

Na parte experimental deste trabalho, apresentada no Capítulo III, foram utilizadas diversas soluções para a recolha e análise das amostras quanto aos cianetos e à amónia. Desta forma, não foram poucas as vezes em que a ausência desta informação, de uma forma uniforme e agregada, se fez sentir e que se disponibiliza no Quadro B.1

Quadro B.1: Reagentes e respectivas quantidades necessárias para a realização das soluções utilizadas neste trabalho.

Denominação	Reagente Puro (100%)	Reagente Concentrado	Agente de Diluição (1 L)
Soluções de retenção			
H ₂ SO ₄ 0,1N	4,9040 g/L		
Densidade: 1,84	2,6652 mL/L	2,7762 mL/L (96%)	Água
NaOH 0,1N	3.9997 g/L	4,0813 g/L (98%)	Água
Soluções mãe de padrão 1000 ppmv			
NH ₃ (NH ₄ Cl*)	3,1409 g/L	3,1472 g/L (99,8%)	Água
CN ⁻ (NaCN* e	1,8836 g/L	1,9828 g/L (95%)	
NaOH)	1,5999 g/L	1,6325 g/L (98%)	Água
Soluções ISA (<i>Ionic Strenght Adjuster</i>)			
NaOH 10M	399,971 g/L	408,1341 g/L (98%)	Água

* Secar 3h a 100°C

Os padrões de trabalho deverão ter as seguintes concentrações: 0,1, 1, 10 e 100 ppmv.

Anexo C

Propagação de incertezas

Quando as variáveis são resultados de medições experimentais, contêm incertezas provenientes das limitações de medição. As incertezas das medições experimentais apresentam relevância individual mas é, principalmente, no conhecimento das consequências da propagação dessas incertezas, numa variável dependente, que reside a sua maior relevância.

Segundo Walmsley (2006), a diferença entre o valor, teoricamente, exacto e o valor medido é o erro. Assim, o valor de uma quantidade e o respectivo erro são frequentemente expressos como $x \pm \Delta x$. A incerteza é, normalmente, definida pelo erro absoluto, Δx , embora também possa ser definida pelo erro relativo, $\Delta x/x$, que se apresenta como um valor percentual. O erro de uma determinada quantidade, Δx , é definido como desvio padrão, σ , e o desvio padrão é a raiz positiva da variância, σ^2 .

Se a probabilidade de distribuição estatística da variável é conhecida ou pode ser estimada, é possível derivar limites de confiança para descrever a região dentro da qual o valor real poderá ser encontrado. Segundo Miller & Miller (2000) e Walmsley (2006), sabe-se das propriedades de uma distribuição normal que 68% das observações se encontram dentro de ± 1 desvio padrão, 95% dentro de ± 2 desvios padrão e 99,7% dentro de ± 3 desvios padrão do valor médio.

Neste trabalho foi utilizado o limite de confiança de 95%, o que significa que existe uma probabilidade de 95% de que o valor real se encontre na região definida por $x \pm 2 \sigma$.

Considerando que Miller & Miller (2000) definem como relevantes, para o cálculo da incerteza, o erro aleatório e o erro sistemático, apresentam-se as fontes de incerteza de precisão que estão associadas aos equipamentos utilizados, as incertezas decorrentes da utilização de padrões, para calibração de diversos equipamentos, bem como das regressões lineares para obter as referidas curvas de calibração.

A incerteza de precisão de um instrumento analógico pode ser estimada considerando a metade do menor intervalo da escala de leitura. A incerteza

determinada desta forma assegura que o valor está sempre entre dois pontos consecutivos da menor escala de leitura.

Temperatura

A Eq. C.1 aplica-se para a medição da temperatura ambiente e para a medição da temperatura na linha de amostragem.

$$B_r = \frac{1^\circ\text{C}}{2} = 0,5^\circ\text{C} \quad \text{Eq. C.1}$$

Pressão

A Eq. C.2 aplica-se para a medição da pressão atmosférica (absoluta) e da pressão na linha de amostragem (relativa) e a Eq. C.3 aplica-se à medição da pressão na linha de abastecimento dos gases (relativa).

$$B_{p-a} = \frac{1 \text{ mbar}}{2} = 0,5 \text{ mbar} \quad \text{Eq. C.2}$$

$$B_{p\text{-linha}} = \frac{0,2 \text{ bar}}{2} = 0,1 \text{ bar} \quad \text{Eq. C.3}$$

Volume de gás

A Eq. C.4 aplica-se para a medição do volume de gás passado no contador de gás.

$$B_v = \frac{0,2 \text{ L}}{2} = 0,1 \text{ L} \quad \text{Eq. C.4}$$

Tempo

A Eq. C.5 aplica-se para a medição do tempo no cronómetro analógico.

$$B_{\Delta t} = \frac{1 \text{ s}}{2} = 0,5 \text{ s} \quad \text{Eq. C.5}$$

Operações entre incertezas

Em estatística, a propagação da incerteza é o efeito que uma ou mais incertezas associadas a variáveis medidas têm na incerteza de uma função dependente dessas mesmas variáveis (Bevington & Robinson, 2003).

O estudo da propagação de incertezas contabiliza a relação entre dois ou mais valores analíticos de forma a obter a incerteza correspondente a uma dada operação.

Apesar de Bevington & Robinson (2003) disponibilizarem outras operações, apenas são aqui mostradas as operações utilizadas neste trabalho. De notar que as operações com constantes são casos específicos das operações mencionadas em que a incerteza de um dos parâmetros é nula.

Soma ou subtração

Se $z = x + y$ ou $z = x - y$, então

$$\sigma_z = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2} \quad \text{Eq. C.6}$$

Produto ou quociente

Se $z = x \cdot y$ ou $z = x / y$, então

$$\% \sigma_z = \sqrt{\% \sigma_x^2 + \% \sigma_y^2} \quad \text{Eq. C.7}$$

Exponenciação

Se $z = e^{nx}$, então

$$\% \sigma_z = n \cdot \sigma_x \quad \text{Eq. C.8}$$

Logaritmização

Se $z = \ln(n \cdot x)$, então

$$\sigma_z = n \cdot \% \sigma_x \quad \text{Eq. C.9}$$

Notar que as Eq. C.8 e C.9 convertem uma incerteza absoluta em relativa e vice-versa, respectivamente.

Desta forma, já é possível calcular a incerteza de variáveis dependentes. Como se mostra abaixo, para um exemplo, de forma sucinta.

Caudal volúmico

Através da Eq. C.10, para a posição 5% com um volume de 1,4 L medidos em 522 s. Foi obtido o resultado analítico de $0,1609 \pm 0,0115 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, com a incerteza a ser determinada através da Eq. C.7.

$$\dot{V}_{CH_4} = \frac{V_{CH_4}}{\Delta t} = \frac{1,4}{522} \times 60 = 0,1609 \text{ L.min}^{-1} \quad \text{Eq. C.10}$$

$$\% \sigma_{\dot{V}_{CH_4}} = \sqrt{\left(\frac{0,1}{1,4} \times 100\right)^2 + \left(\frac{0,5}{522} \times 100\right)^2} = 7,1435 \% \quad \text{Eq. C.11}$$

Caudal mássico

Para o controlador de caudal de CH₄, o caudal é calculado através da Eq. C.12 com uma incerteza representada pela Eq. C.13, considerando a temperatura de 24 °C, a pressão atmosférica de 1006 mbar e a pressão de abastecimento (relativa) de 2 bar.

$$\dot{m}_{ch4} = \dot{V}_{CH_4} \cdot \frac{M_{ch4} \cdot (P_{linha} + P_{atm})}{R \cdot T_{linha}} = 0,3141 \text{ g.min}^{-1} \quad \text{Eq. C.12}$$

$$\% \sigma_{\dot{m}_{CH_4}} = 8,1509 \% \quad \text{Eq. C.13}$$

Foram efectuadas medições para todos os controladores de caudal em 5 posições (5%, 10%, 15%, 20% e 25%). Estes pontos permitem definir uma recta de calibração aplicável nesta gama de funcionamento. No entanto, é importante afectar os parâmetros da recta das incertezas afectas aos pontos da mesma.

Regressão linear ponderada

O método dos mínimos quadrados é frequentemente utilizado para estimar os parâmetros da recta de ajuste. Segundo Lagendijk (2000), este método propõe a minimização de χ^2 , o que no caso de uma recta assume a forma da Eq. C.14, onde w_i permite afectar o peso a atribuir em cada caso.

$$\chi^2 = \sum w_i (Y_0 + bX_i - Y_i)^2 \quad \text{Eq. C.14}$$

Para este caso, em que, apenas, se consideram as incertezas relativas a Y_i verifica-se um caso típico da literatura (Lagendijk, 2000) onde w_i assume o valor de $1/\sigma_i$. A solução foi obtida através da resolução do sistema definido na Eq. C.15 com uma minimização representada pela Eq. C.16 e onde A , W e c são definidas conforme a Eq. C.17.

$$\Psi = \|WAx - Wc\|^2 \quad \text{Eq. C.15}$$

$$WAx - Wc = 0 \quad \text{Eq. C.16}$$

$$A = \begin{bmatrix} 1 & X_1 \\ 1 & X_2 \\ \vdots & \vdots \\ 1 & X_n \end{bmatrix} W = \begin{bmatrix} 1/\sigma_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1/\sigma_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1/\sigma_n \end{bmatrix} c = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix} \quad \text{Eq. C.17}$$

O desenvolvimento do sistema apresentado na Eq. C.16 resulta na Eq. C.18 com x a resultar na solução do sistema, conforme Eq. C.19.

$$x = [(WA)^T (WA)]^{-1} (WA)^T (Wc) \quad \text{Eq. C.18}$$

$$x = \begin{bmatrix} Y_0 \\ b \end{bmatrix} \quad \text{Eq. C.19}$$

Concretizando para o controlador de caudal de CH₄, com (x_i, y_i, σ_i) apresentados no Quadro C.1 obteve-se uma regressão com os parâmetros definidos na Eq. C.20.

Quadro C.1: Dados para efectuar a regressão linear ponderada relativa á curva de calibração do controlador de caudal de CH₄.

x_i	y_i	σ_i
5,0	0,1609	0,0115
10,0	0,4528	0,0142
15,0	0,7273	0,0182
20,0	1,0033	0,0201
25,0	1,2778	0,0140

$$x = \begin{bmatrix} -0,1131 \\ 0,0558 \end{bmatrix} \quad \text{Eq. C.20}$$

A aplicação das incertezas correspondentes quer às regressões, quer aos pontos medidos, são conjugadas numa incerteza resultante que se mostra na Figura C.1, para os controladores de caudal da Bronqhorst, na Figura C.2 para os eléctrodos específicos de NH₃ e CN da Orion, e nas Figuras C.4 a C.6, para o cromatógrafo Agilent HP GC6890. Já a Figura C.3 representa a incerteza de medição do analisador Testo 350 e não foi necessário realizar qualquer regressão para obter os dados disponibilizados.

As figuras mencionadas merecem alguns comentários. Na Figura C.1, o controlador de caudal de metano debita um caudal máximo de 5 L.min⁻¹. Todos os ensaios foram realizados à mesma potência com 1,3 L.min⁻¹ de CH₄, portanto, a 26% da escala, onde a incerteza é menor, cerca de 1,5%.

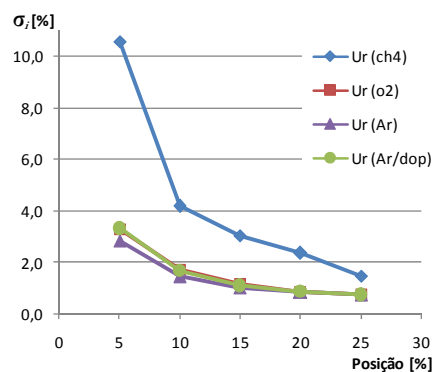


Figura C.1: Curvas de incerteza para os controladores de caudal da Bronkhorst.

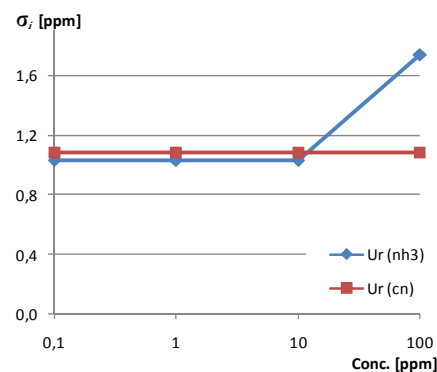


Figura C.2: Curvas de incerteza dos electrodos específicos de NH_3 e CN da Orion.

Na Figura C.2 verifica-se um aumento da incerteza de 10 para 100 ppm, no electrodo específico de NH_3 . Este aumento da incerteza prende-se com o resultado analítico de -1,3 mV para a concentração de 100 ppm, que se encontra muito próximo de uma singularidade matemática (assíntota), onde o valor da incerteza é infinito, devido ao processo de cálculo (divisão por zero).

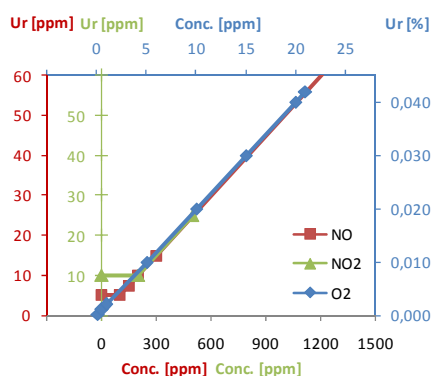


Figura C.3: Curvas de incerteza do analisador Testo 350.

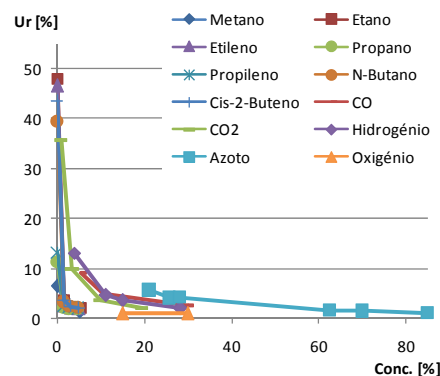


Figura C.4: Curvas de incerteza do cromatógrafo Agilent HP GC6890 (Escala I).

A Figura C.3 apresenta a particularidade de ter 2 eixos das abcissas e 3 eixos das ordenadas. Na parte de baixo da figura pode-se encontrar o eixo das abcissas (cinzento) correspondente aos dois eixos das ordenadas (verde e vermelho) apresentados à esquerda da figura. Na parte de cima da figura, encontra-se o eixo das abcissas (azul) correspondente ao eixo das ordenadas (azul) que se encontra à direita. As séries apresentam correspondência directa das cores com os eixos das ordenadas. Esta figura, para além de mostrar o comportamento das incertezas das espécies químicas medidas pelo analisador Testo 350, pretende mostrar a

semelhança da resposta do analisador a espécies diferentes e esta similaridade é justificada pela utilização de células electroquímicas como método de análise para todas as espécies medidas.

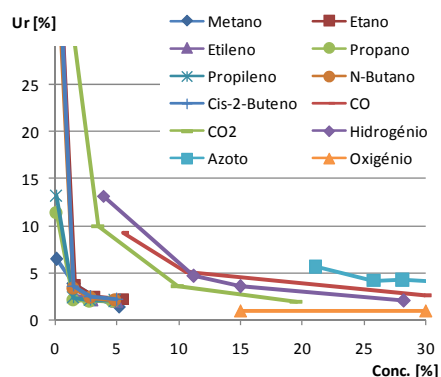


Figura C.5: Curvas de incerteza do cromatógrafo Agilent HP GC6890 (Escala II).

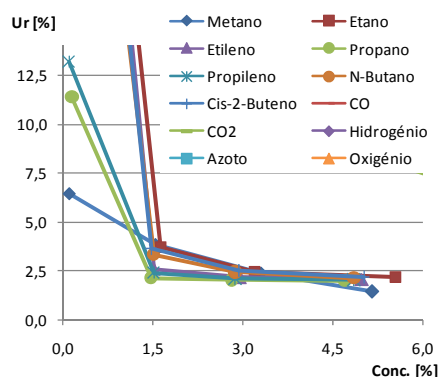


Figura C.6: Curvas de incerteza do cromatógrafo Agilent HP GC6890 (Escala III).

As Figuras C.4 a C.6 representam a incerteza da medição da composição das espécies medidas pelo cromatógrafo Agilent HP GC6890. Todas as figuras reportam os mesmos dados, com escalas diferentes.

Na Figura C.4 pode-se ter uma percepção global, relativa a todas as espécies, numa gama que chega até aos 85% de concentração da espécie analisada. As linhas que representam cada uma das espécies só ocupam as gamas de funcionamento correspondentes à curva de calibração dessa espécie. Desta figura pode-se perceber que a incerteza é tanto maior quanto menor for a concentração da espécie química. Para alguns casos, como o etano, o etileno, o cis-2-buteno, o n-butano e o dióxido de carbono, a incerteza máxima pode chegar a valores de 35,8% a 48,1%.

Na Figura C.5 pode-se, claramente, concluir que, para espécies como o oxigénio e o azoto, a incerteza não ultrapassa 1,0% e 5,6%, respectivamente, e o hidrogénio abaixo dos 10% de concentração apresenta uma incerteza máxima próxima dos 13,0%.

A Figura C.6 é a que apresenta maior detalhe, quer na concentração da espécie medida, quer na incerteza correspondente. Como se pode observar, todos os hidrocarbonetos apresentam incertezas de 2,4% a 3,7% com concentrações de 1,5%. Estas incertezas têm uma relação inversamente proporcional à concentração.

Resultados

Como já mencionado, a determinação das incertezas relativas a parâmetros independentes (Eq. C.1 a C.5) e o cálculo da propagação de incertezas até às diversas regressões lineares ponderadas já determinadas (Figuras C.1, C.2 e C.4 a C.6), permitem determinar as incertezas relativas a diversos parâmetros relevantes.

Não serão aqui mostrados os cálculos efectuados para os balanços globais do sistema, porém, alguns deles são incontornáveis como os cálculos dos caudais mássicos (como, por exemplo, a Eq. C.12) e o cálculo do volume total dos gases de combustão (Eq. C.22).

Controladores de caudal

Existe alguma especificidade no cálculo da mistura a alimentar ao queimador, no que respeita, principalmente, ao argon e à dopagem. A existência de 4 controladores de caudal conduz a uma propagação de incertezas respeitante à interacção dos mesmos.

Os parâmetros que se podem mencionar relativamente à mistura combustível são o caudal da mistura, a razão de equivalência, a relação argon-oxigénio e a concentração de dopagem, caso exista.

O caudal volúmico da mistura é calculado através da Eq. C.21 e apresentam-se, no Quadro C.2, os valores analíticos e incertezas consideradas. O caudal volúmico total foi calculado como $15,0450 \pm 0,8280 \text{ L.min}^{-1}$.

$$\dot{V}_{Tot} = \dot{V}_{CH_4} + \dot{V}_{O_2} + \dot{V}_{Ar} + \dot{V}_{dop} \text{ L.min}^{-1} \quad \text{Eq. C.21}$$

Quadro C.2: Caudal volúmico de CH_4 , O_2 , Ar e dopagem com as respectivas incertezas.

	Caudal [L.min ⁻¹]	\square_i [L.min ⁻¹]
CH ₄	1,2966	0,0125
O ₂	2,8812	0,0274
Ar	10,8598	1,1130
dop	0,0074	2,8248
Total	15,0450	0,8280

Se a utilização dos caudais volúmicos de metano e oxigénio se processa de forma directa, já os caudais de argon e de dopagem têm de ser calculados conforme as Eq. C.22 e C.23, respectivamente, e cujos resultados se mostram no Quadro C.2.

$$V_{ar} = V_{ar1} + V_{mix} \left(1 - \frac{dop}{10^6} \right) \text{L.min}^{-1} \quad \text{Eq. C.22}$$

$$V_{dop} = V_{mix} \left(\frac{dop}{10^6} \right) \text{L.min}^{-1} \quad \text{Eq. C.23}$$

A razão de equivalência, ou riqueza, da mistura é determinada através da Eq. C.24. Dos valores apresentados no Quadro C.2 pode-se determinar que esta propriedade da mistura assume o valor $0,9001 \pm 0,0122$. Os valores aqui utilizados são retirados do Ensaio #32 onde se propunha uma razão de equivalência de 0,9.

$$\phi = 2 \cdot \frac{\dot{V}_{CH_4}}{\dot{V}_{O_2}} \quad \text{Eq. C.24}$$

A relação árgon-oxigénio é um parâmetro importante no sistema de combustão utilizado neste trabalho, visto que o azoto atmosférico é substituído por árgon (para não influenciar a produção de espécies azotadas). Desta forma, pretendeu-se, em todas as situações, que a relação volúmica árgon-oxigénio fosse idêntica à relação volúmica azoto-oxigénio existente na atmosfera, conforme Eq. C.25.

$$\frac{\dot{V}_{Ar} / \dot{V}_{O_2}}{\dot{V}_{N_2} / \dot{V}_{O_2}} = 100 \% \quad \text{Eq. C.25}$$

Esta relação assumiu o valor de $99,8692 \pm 1,4621 \%$, que se pode considerar bastante ajustado ao pretendido.

A concentração da dopagem pretendida (500 ppmv de NO) para o mencionado Ensaio #32, verifica-se através da utilização dos valores do Quadro C.2 na Eq. C.26, que assume o valor de $493,6289 \pm 14,5306$ ppmv.

$$[NO] = \frac{\dot{V}_{dop}}{\dot{V}_{Tot}} \times 10^6 \text{ ppmv} \quad \text{Eq. C.26}$$

Caudal dos gases de combustão (V_p)

O caudal dos gases de combustão é o parâmetro que permite realizar o balanço mássico do sistema. Por impossibilidade de medição directa do caudal dos gases de combustão, este valor tem de ser calculado. O cálculo é efectuado considerando a conservação da massa de árgon entre a entrada e saída do sistema, visto que o árgon é inerte. Assim, foi necessário desenvolver as

equações que permitem efectuar o cálculo do caudal dos gases de combustão e que mostram nas Eq. C.27 a C.30.

$$\dot{V}_p = \frac{\dot{m}_{Ar}}{M_{Ar} \cdot X'_{Ar} \cdot \left(\frac{P_{linha}}{R \cdot T_{linha}} - \frac{m_{H_2O} gas}{M_{H_2O}} - \frac{m_{NH_3} gas}{M_{NH_3}} - \frac{m_{CN} gas}{M_{CN}} \right)} \text{ L.min}^{-1}$$

Eq. C.27

Onde M_{Ar} , M_{H_2O} , M_{NH_3} e M_{CN} são as massas moleculares dos respectivos compostos, P_{linha} e T_{linha} são, respectivamente a pressão e temperatura na linha de amostragem, X'_{Ar} é a fracção molecular de árgon na amostra gasosa sem água, amónia e cianetos, \dot{m}_{Ar} é o caudal mássico de árgon calculado de acordo com a Eq. C.12, R é a constante universal dos gases e as variáveis relacionadas com a água, amónia e cianetos são calculadas através das Eq. C.28 a C.30.

$$m_{H_2O} gas = \frac{m_{liq}}{V_{amostra}} - m_{NH_3} gas - m_{CN} gas \text{ g.L}^{-1} \quad \text{Eq. C.28}$$

$$m_{NH_3} gas = \frac{m_{NH_3} borb_1 + m_{NH_3} cond}{V_{amostra} \times 10^3} \text{ g.L}^{-1} \quad \text{Eq. C.29}$$

$$m_{CN} gas = \frac{m_{CN} borb_1 + m_{CN} borb_2 + m_{CN} cond}{V_{amostra} \times 10^3} \text{ g.L}^{-1} \quad \text{Eq. C.30}$$

As Eq. C.29 e C.30 provêm das análises com eléctrodos específicos e incertezas associadas quer às análises com todas as incertezas da calibração já mencionadas, como às diluições das amostras para tratamento prévio. A Eq. C.28 é proveniente do aumento de massa no sistema de amostragem com todas as incertezas associadas à sua medição, visto que o gás fica seco antes de ser alimentado ao analisador ou ao saco de recolha para análise *off-line*.

Desta forma, seria exaustivo apresentar toda a formulação dos cálculos efectuados. Apresenta-se, assim, o Quadro C.3 com algumas das incertezas resultantes intermédias embora o cálculo de todas as restantes incertezas tenha sido indispensável para obter o resultado de $45,6830 \pm 1,9928 \text{ L.min}^{-1}$.

Quadro C.3: Principais grandezas e incertezas calculadas para determinar a incerteza global do cálculo do caudal volúmico dos gases de combustão.

	Valor analítico	Incerteza	Unidade
\dot{m}_{Ar}	52,7310	2,1614	g.min ⁻¹
X'_{Ar}	88,1583	1,2940	% (v/v)
$m_{CN}gas$	0,0623	0,0006	µg.L ⁻¹
$m_{CN}borb_1$	0,0116	0,0001	ppm (m/v)
$m_{CN}borb_2$	0,0118	0,0001	ppm (m/v)
$m_{CN}cond$	0,0307	0,0003	ppm (m/v)
$m_{NH_3}gas$	1,6980	0,0210	µg.L ⁻¹
$m_{NH_3}borb$	0,0692	0,0007	ppm (m/v)
$m_{NH_3}cond$	1,8609	0,0192	ppm (m/v)
$m_{H_2O}gas$	0,1194	0,0009	g.L ⁻¹
\dot{V}_p	45,6830	1,9928	L.min ⁻¹

Concentração (X_j)

A composição dos gases de combustão é efectuada sob a forma de base seca sem amónia e cianetos. Quer a humidade, quer a amónia e os cianetos ficam retidos no trem de amostragem, montado para o efeito. Estes compostos são analisados, directamente, em massa.

Para se obter a composição efectiva dos gases, a composição gasosa analisada no cromatógrafo tem de ser afectada dos três compostos recolhidos previamente. Desta forma, a Eq. C.31 permite calcular a composição efectiva de qualquer espécie analisada pelo cromatógrafo, onde X_j e X'_j representam, respectivamente, a fracção volúmica da espécie j em base húmida (com amónia e cianetos) e em base seca (sem amónia e cianetos).

$$X_j = X'_j \cdot \left[1 - \frac{R \cdot T_{linha}}{P_{linha}} \cdot \left(\frac{m_{H_2O}gas}{M_{H_2O}} + \frac{m_{NH_3}gas}{M_{NH_3}} + \frac{m_{CN}gas}{M_{CN}} \right) \right] \text{ Eq. C.31}$$

Por exemplo, um caso de CO₂, com $X'_j = 8,1998 \pm 0,3451\%$, vem $X_j = 6,8203 \pm 0,2921\%$. Para além da relevância do conhecimento da composição volúmica, é mais importante conhecer a distribuição mássica que permite

efectuar o balanço global ao sistema de combustão. A passagem da distribuição volúmica para a distribuição mássica faz-se através da Eq. C.32, onde Y_j e X_j representam, respectivamente a distribuição mássica e volúmica da espécie j nos gases de combustão e M_j representa a massa molecular dessa espécie.

$$Y_j = \frac{X_j M_j}{\sum_n X_n M_n} \quad \text{Eq. C.32}$$

A incerteza associada a este cálculo conduz à determinação das incertezas de todas as espécies, visto que o denominador da Eq. C.27 pressupõe esse conhecimento.

Anexo D

premix.inp

Ficheiro exemplo descrito no Capítulo IV, onde se podem definir todos os parâmetros relativos à descrição do processo de combustão que se pretende estudar na aplicação Chemkin.

```
/ PremixGC: freely propagating CH4-air flame.
FREE
ENRG
NADP 50
ISTP 10
TFIX 400.

/ Change this to avoid divergences
!RSTR
!PRNT 2
SPOS 1.E-12
!JJRG 80
TIME 100 3.00E-7
TIM2 100 3.00E-7
NJAC 5
!IRET 20
!DFAC 2.0
!TJAC 10

/ begin on a uniform mesh of 6 points
NTOT 200
NPTS 6

/ definition of the computational interval
XSTR 0.0
XEND 0.3
XCEN 0.1
WMIX 1.0

/ pressure and inlet mass flow rate
PRES 1.0 ! (atmospheres)
FLRT 0.11151 ! (g/cm**2-sec, guess = rho * S_L = 1.e-3 * 40)

/ adaptive mesh criteria
GRAD 0.9
CURV 0.9

/ unreacted relative moles (not normalized)
MOLE
REAC CH4 0.75000
REAC H2 0.75000
REAC O2 1.56250
REAC N2 5.91358

/ estimated products
PROD CO2 0.75000
PROD H2O 2.25000
```

Anexo D

```
PROD      N2      5.91358

/ estimated intermediate mole fractions
!INTM H2O2 .00001
INTM   HO2   .001
INTM   H2    .01
INTM    H    .001
INTM    O    .001
INTM   OH    .001

/ given temperature profile
TEMP 0.00 298.
TEMP 0.03 300.
TEMP 0.05 400.
TEMP 0.06 750.
TEMP 0.07 1500.
TEMP 0.08 1900.
TEMP 0.09 2000.
TEMP 0.10 2030.
TEMP 0.20 2100.
TEMP 0.35 2200.
TEMP 10.00 2200.
CNTN
END

/ extend domain (0.2 before and after, relative to the original boundaries)
XSTR -0.2
XEND 0.5
GRAD 0.1
CURV 0.2
CNTN
END

/ add multicomponent transport and thermal diffusion
/ extend domain
XEND 1.0
MULT
TDIF
VCOR
CNTN
END

/ extend domain
XEND 5.0
END
```


Anexo E

Mecanismos cinéticos

No Capítulo IV são mencionados e discutidos diversos mecanismos cinéticos, alguns detalhados, outros reduzidos. Neste anexo apresentam-se todos os mecanismos mencionados. Estes mecanismos encontram-se disponíveis em suporte digital, tal como este documento e as unidades utilizadas são as compatíveis com a aplicação Chemkin: A [$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$] e Ea [$\text{cal}.\text{mol}^{-1}$].

Mecanismo GRI

```
! GRI-Mech Version 3.0 7/30/99  CHEMKIN-II format
! See README30 file at anonymous FTP site unix.sri.com, directory gri;
! WorldWideWeb home page http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ or
! through http://www.gri.org , under 'Basic Research',
! for additional information, contacts, and disclaimer
ELEMENTS
O  H  C  N  AR
END
SPECIES
H2      H      O      O2      OH      H2O      HO2      H2O2
C       CH     CH2    CH2(S)  CH3     CH4      CO       CO2
HCO     CH2O    CH2OH   CH3O    CH3OH   C2H      C2H2     C2H3
C2H4    C2H5    C2H6    HCCO    CH2CO   HCCOH    N        NH
NH2     NH3     NNH     NO      NO2     N2O      HNO      CN
HCN     H2CN    HCNN    HCNO    HOCN    HNCO     NCO      N2
AR      C3H7    C3H8    CH2CHO   CH3CHO
END
!THERMO
! Insert GRI-Mech thermodynamics here or use in default file
!END
REACTIONS
2O+M<=>O2+M                      1.200E+17  -1.000      .00
H2/ 2.40/ H2O/15.40/ CH4/ 2.00/ CO/ 1.75/ CO2/ 3.60/ C2H6/ 3.00/ AR/ .83/
O+H+M<=>OH+M                      5.000E+17  -1.000      .00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
O+H2<=>H+OH                      3.870E+04   2.700     6260.00
O+HO2<=>OH+O2                    2.000E+13   .000      .00
O+H2O2<=>OH+HO2                  9.630E+06   2.000     4000.00
O+CH<=>H+CO                      5.700E+13   .000      .00
O+CH2<=>H+HCO                   8.000E+13   .000      .00
O+CH2(S)<=>H2+CO                 1.500E+13   .000      .00
O+CH2(S)<=>H+HCO                 1.500E+13   .000      .00
O+CH3<=>H+CH2O                   5.060E+13   .000      .00
O+CH4<=>OH+CH3                   1.020E+09   1.500     8600.00
O+CO(+M)<=>CO2(+M)               1.800E+10   .000     2385.00
      LOW/ 6.020E+14      .000      3000.00/
H2/2.00/ O2/6.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/3.50/ C2H6/3.00/ AR/
.50/
O+HCO<=>OH+CO                    3.000E+13   .000      .00
O+HCO<=>H+CO2                    3.000E+13   .000      .00
O+CH2O<=>OH+HCO                  3.900E+13   .000     3540.00
O+CH2OH<=>OH+CH2O                1.000E+13   .000      .00
```

Anexo E

O+CH3O<=>OH+CH2O	1.000E+13	.000	.00
O+CH3OH<=>OH+CH2OH	3.880E+05	2.500	3100.00
O+CH3OH<=>OH+CH3O	1.300E+05	2.500	5000.00
O+C2H<=>CH+CO	5.000E+13	.000	.00
O+C2H2<=>H+HCCO	1.350E+07	2.000	1900.00
O+C2H2<=>OH+C2H	4.600E+19	-1.410	28950.00
O+C2H2<=>CO+CH2	6.940E+06	2.000	1900.00
O+C2H3<=>H+CH2CO	3.000E+13	.000	.00
O+C2H4<=>CH3+HCO	1.250E+07	1.830	220.00
O+C2H5<=>CH3+CH2O	2.240E+13	.000	.00
O+C2H6<=>OH+C2H5	8.980E+07	1.920	5690.00
O+HCCO<=>H+2CO	1.000E+14	.000	.00
O+CH2CO<=>OH+HCCO	1.000E+13	.000	8000.00
O+CH2CO<=>CH2+CO2	1.750E+12	.000	1350.00
O2+CO<=>O+CO2	2.500E+12	.000	47800.00
O2+CH2O<=>HO2+HCO	1.000E+14	.000	40000.00
H+O2+M<=>HO2+M	2.800E+18	-.860	.00
O2/ .00/ H2O/ .00/ CO/ .75/ CO2/1.50/ C2H6/1.50/ N2/ .00/ AR/ .00/			
H+2O2<=>HO2+O2	2.080E+19	-1.240	.00
H+O2+H2O<=>HO2+H2O	11.26E+18	-.760	.00
H+O2+N2<=>HO2+N2	2.600E+19	-1.240	.00
H+O2+AR<=>HO2+AR	7.000E+17	-.800	.00
H+O2<=>O+OH	2.650E+16	-.6707	17041.00
2H+M<=>H2+M	1.000E+18	-1.000	.00
H2/ .00/ H2O/ .00/ CH4/2.00/ CO2/ .00/ C2H6/3.00/ AR/ .63/			
2H+H2<=>2H2	9.000E+16	-.600	.00
2H+H2O<=>H2+H2O	6.000E+19	-1.250	.00
2H+CO2<=>H2+CO2	5.500E+20	-2.000	.00
H+OH+M<=>H2O+M	2.200E+22	-2.000	.00
H2/ .73/ H2O/3.65/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .38/			
H+HO2<=>O+H2O	3.970E+12	.000	671.00
H+HO2<=>O2+H2	4.480E+13	.000	1068.00
H+HO2<=>2OH	0.840E+14	.000	635.00
H+H2O2<=>HO2+H2	1.210E+07	2.000	5200.00
H+H2O2<=>OH+H2O	1.000E+13	.000	3600.00
H+CH<=>C+H2	1.650E+14	.000	.00
H+CH2(+M)<=>CH3(+M)	6.000E+14	.000	.00
LOW / 1.040E+26 -2.760 1600.00/			
TROE/ .5620 91.00 5836.00 8552.00/			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+CH2(S)<=>CH+H2	3.000E+13	.000	.00
H+CH3(+M)<=>CH4(+M)	13.90E+15	-.534	536.00
LOW / 2.620E+33 -4.760 2440.00/			
TROE/ .7830 74.00 2941.00 6964.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/3.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+CH4<=>CH3+H2	6.600E+08	1.620	10840.00
H+HCO(+M)<=>CH2O(+M)	1.090E+12	.480	-260.00
LOW / 2.470E+24 -2.570 425.00/			
TROE/ .7824 271.00 2755.00 6570.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
H+HCO<=>H2+CO	7.340E+13	.000	.00
H+CH2O(+M)<=>CH2OH(+M)	5.400E+11	.454	3600.00
LOW / 1.270E+32 -4.820 6530.00/			
TROE/ .7187 103.00 1291.00 4160.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2O(+M)<=>CH3O(+M)	5.400E+11	.454	2600.00
LOW / 2.200E+30 -4.800 5560.00/			
TROE/ .7580 94.00 1555.00 4200.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2O<=>HCO+H2	5.740E+07	1.900	2742.00
H+CH2OH(+M)<=>CH3OH(+M)	1.055E+12	.500	86.00
LOW / 4.360E+31 -4.650 5080.00/			
TROE/ .600 100.00 90000.0 10000.0 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2OH<=>H2+CH2O	2.000E+13	.000	.00
H+CH2OH<=>OH+CH3	1.650E+11	.650	-284.00
H+CH2OH<=>CH2(S)+H2O	3.280E+13	-.090	610.00
H+CH3O(+M)<=>CH3OH(+M)	2.430E+12	.515	50.00
LOW / 4.660E+41 -7.440 14080.0/			

```

TROE/ .700 100.00 90000.0 10000.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/
H+CH3O<=>H+CH2OH 4.150E+07 1.630 1924.00
H+CH3O<=>H2+CH2O 2.000E+13 .000 .00
H+CH3O<=>OH+CH3 1.500E+12 .500 -110.00
H+CH3O<=>CH2(S)+H2O 2.620E+14 -.230 1070.00
H+CH3OH<=>CH2OH+H2 1.700E+07 2.100 4870.00
H+CH3OH<=>CH3O+H2 4.200E+06 2.100 4870.00
H+C2H(+M)<=>C2H2(+M) 1.000E+17 -1.000 .00
LOW / 3.750E+33 -4.800 1900.00/
TROE/ .6464 132.00 1315.00 5566.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C2H2(+M)<=>C2H3(+M) 5.600E+12 .000 2400.00
LOW / 3.800E+40 -7.270 7220.00/
TROE/ .7507 98.50 1302.00 4167.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C2H3(+M)<=>C2H4(+M) 6.080E+12 .270 280.00
LOW / 1.400E+30 -3.860 3320.00/
TROE/ .7820 207.50 2663.00 6095.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C2H3<=>H2+C2H2 3.000E+13 .000 .00
H+C2H4(+M)<=>C2H5(+M) 0.540E+12 .454 1820.00
LOW / 0.600E+42 -7.620 6970.00/
TROE/ .9753 210.00 984.00 4374.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C2H4<=>C2H3+H2 1.325E+06 2.530 12240.00
H+C2H5(+M)<=>C2H6(+M) 5.210E+17 -.990 1580.00
LOW / 1.990E+41 -7.080 6685.00/
TROE/ .8422 125.00 2219.00 6882.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C2H5<=>H2+C2H4 2.000E+12 .000 .00
H+C2H6<=>C2H5+H2 1.150E+08 1.900 7530.00
H+HCCO<=>CH2(S)+CO 1.000E+14 .000 .00
H+CH2CO<=>HCCO+H2 5.000E+13 .000 8000.00
H+CH2CO<=>CH3+CO 1.130E+13 .000 3428.00
H+HCCOH<=>H+CH2CO 1.000E+13 .000 .00
H2+CO(+M)<=>CH2O(+M) 4.300E+07 1.500 79600.00
LOW / 5.070E+27 -3.420 84350.00/
TROE/ .9320 197.00 1540.00 10300.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
OH+H2<=>H+H2O 2.160E+08 1.510 3430.00
2OH(+M)<=>H2O2(+M) 7.400E+13 -.370 .00
LOW / 2.300E+18 -.900 -1700.00/
TROE/ .7346 94.00 1756.00 5182.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
2OH<=>O+H2O 3.570E+04 2.400 -2110.00
OH+HO2<=>O2+H2O 1.450E+13 .000 -500.00
DUPLICATE
OH+H2O2<=>HO2+H2O 2.000E+12 .000 427.00
DUPLICATE
OH+H2O2<=>HO2+H2O 1.700E+18 .000 29410.00
DUPLICATE
OH+C<=>H+CO 5.000E+13 .000 .00
OH+CH<=>H+HCO 3.000E+13 .000 .00
OH+CH2<=>H+CH2O 2.000E+13 .000 .00
OH+CH2<=>CH+H2O 1.130E+07 2.000 3000.00
OH+CH2(S)<=>H+CH2O 3.000E+13 .000 .00
OH+CH3(+M)<=>CH3OH(+M) 2.790E+18 -1.430 1330.00
LOW / 4.000E+36 -5.920 3140.00/
TROE/ .4120 195.0 5900.00 6394.00/
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/
OH+CH3<=>CH2+H2O 5.600E+07 1.600 5420.00
OH+CH3<=>CH2(S)+H2O 6.440E+17 -1.340 1417.00
OH+CH4<=>CH3+H2O 1.000E+08 1.600 3120.00
OH+CO<=>H+CO2 4.760E+07 1.228 70.00
OH+HCO<=>H2O+CO 5.000E+13 .000 .00
OH+CH2O<=>HCO+H2O 3.430E+09 1.180 -447.00
OH+CH2OH<=>H2O+CH2O 5.000E+12 .000 .00
OH+CH3O<=>H2O+CH2O 5.000E+12 .000 .00

```

Anexo E

OH+CH3OH<=>CH2OH+H2O	1.440E+06	2.000	-840.00
OH+CH3OH<=>CH3O+H2O	6.300E+06	2.000	1500.00
OH+C2H<=>H+HCCO	2.000E+13	.000	.00
OH+C2H2<=>H+CH2CO	2.180E-04	4.500	-1000.00
OH+C2H2<=>H+HCCOH	5.040E+05	2.300	13500.00
OH+C2H2<=>C2H+H2O	3.370E+07	2.000	14000.00
OH+C2H2<=>CH3+CO	4.830E-04	4.000	-2000.00
OH+C2H3<=>H2O+C2H2	5.000E+12	.000	.00
OH+C2H4<=>C2H3+H2O	3.600E+06	2.000	2500.00
OH+C2H6<=>C2H5+H2O	3.540E+06	2.120	870.00
OH+CH2CO<=>HCCO+H2O	7.500E+12	.000	2000.00
2HO2<=>O2+H2O2	1.300E+11	.000	-1630.00
DUPLICATE			
2HO2<=>O2+H2O2	4.200E+14	.000	12000.00
DUPLICATE			
HO2+CH2<=>OH+CH2O	2.000E+13	.000	.00
HO2+CH3<=>O2+CH4	1.000E+12	.000	.00
HO2+CH3<=>OH+CH3O	3.780E+13	.000	.00
HO2+CO<=>OH+CO2	1.500E+14	.000	23600.00
HO2+CH2O<=>HCO+H2O2	5.600E+06	2.000	12000.00
C+O2<=>O+CO	5.800E+13	.000	576.00
C+CH2<=>H+C2H	5.000E+13	.000	.00
C+CH3<=>H+C2H2	5.000E+13	.000	.00
CH+O2<=>O+HCO	6.710E+13	.000	.00
CH+H2<=>H+CH2	1.080E+14	.000	3110.00
CH+H2O<=>H+CH2O	5.710E+12	.000	-755.00
CH+CH2<=>H+C2H2	4.000E+13	.000	.00
CH+CH3<=>H+C2H3	3.000E+13	.000	.00
CH+CH4<=>H+C2H4	6.000E+13	.000	.00
CH+CO(+M)<=>HCCO(+M)	5.000E+13	.000	.00
LOW / 2.690E+28 -3.740 1936.00/			
TROE/ .5757 237.00 1652.00 5069.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
CH+CO2<=>HCO+CO	1.900E+14	.000	15792.00
CH+CH2O<=>H+CH2CO	9.460E+13	.000	-515.00
CH+HCCO<=>CO+C2H2	5.000E+13	.000	.00
CH2+O2<=>OH+H+CO	5.000E+12	.000	1500.00
CH2+H2<=>H+CH3	5.000E+05	2.000	7230.00
2CH2<=>H2+C2H2	1.600E+15	.000	11944.00
CH2+CH3<=>H+C2H4	4.000E+13	.000	.00
CH2+CH4<=>2CH3	2.460E+06	2.000	8270.00
CH2+CO(+M)<=>CH2CO(+M)	8.100E+11	.500	4510.00
LOW / 2.690E+33 -5.110 7095.00/			
TROE/ .5907 275.00 1226.00 5185.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
CH2+HCCO<=>C2H3+CO	3.000E+13	.000	.00
CH2(S)+N2<=>CH2+N2	1.500E+13	.000	600.00
CH2(S)+AR<=>CH2+AR	9.000E+12	.000	600.00
CH2(S)+O2<=>H+OH+CO	2.800E+13	.000	.00
CH2(S)+O2<=>CO+H2O	1.200E+13	.000	.00
CH2(S)+H2<=>CH3+H	7.000E+13	.000	.00
CH2(S)+H2O(+M)<=>CH3OH(+M)	4.820E+17	-1.160	1145.00
LOW / 1.880E+38 -6.360 5040.00/			
TROE/ .6027 208.00 3922.00 10180.0 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
CH2(S)+H2O<=>CH2+H2O	3.000E+13	.000	.00
CH2(S)+CH3<=>H+C2H4	1.200E+13	.000	-570.00
CH2(S)+CH4<=>2CH3	1.600E+13	.000	-570.00
CH2(S)+CO<=>CH2+CO	9.000E+12	.000	.00
CH2(S)+CO2<=>CH2+CO2	7.000E+12	.000	.00
CH2(S)+CO2<=>CO+CH2O	1.400E+13	.000	.00
CH2(S)+C2H6<=>CH3+C2H5	4.000E+13	.000	-550.00
CH3+O2<=>O+CH3O	3.560E+13	.000	30480.00
CH3+O2<=>OH+CH2O	2.310E+12	.000	20315.00
CH3+H2O2<=>HO2+CH4	2.450E+04	2.470	5180.00
2CH3(+M)<=>C2H6(+M)	6.770E+16	-1.180	654.00
LOW / 3.400E+41 -7.030 2762.00/			
TROE/ .6190 73.20 1180.00 9999.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			

2CH3<=>H+C2H5	6.840E+12	.100	10600.00
CH3+HCO<=>CH4+CO	2.648E+13	.000	.00
CH3+CH2O<=>HCO+CH4	3.320E+03	2.810	5860.00
CH3+CH3OH<=>CH2OH+CH4	3.000E+07	1.500	9940.00
CH3+CH3OH<=>CH3O+CH4	1.000E+07	1.500	9940.00
CH3+C2H4<=>C2H3+CH4	2.270E+05	2.000	9200.00
CH3+C2H6<=>C2H5+CH4	6.140E+06	1.740	10450.00
HCO+H2O<=>H+CO+H2O	1.500E+18	-1.000	17000.00
HCO+M<=>H+CO+M	1.870E+17	-1.000	17000.00
H2/2.00/ H2O/ .00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
HCO+O2<=>HO2+CO	13.45E+12	.000	400.00
CH2OH+O2<=>HO2+CH2O	1.800E+13	.000	900.00
CH3O+O2<=>HO2+CH2O	4.280E-13	7.600	-3530.00
C2H+O2<=>HCO+CO	1.000E+13	.000	-755.00
C2H+H2<=>H+C2H2	5.680E+10	0.900	1993.00
C2H3+O2<=>HCO+CH2O	4.580E+16	-1.390	1015.00
C2H4(+M)<=>H2+C2H2(+M)	8.000E+12	.440	86770.00
LOW / 1.580E+51 -9.300 97800.00/			
TROE/ .7345 180.00 1035.00 5417.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
C2H5+O2<=>HO2+C2H4	8.400E+11	.000	3875.00
HCCO+O2<=>OH+2CO	3.200E+12	.000	854.00
2HCCO<=>2CO+C2H2	1.000E+13	.000	.00
N+NO<=>N2+O	2.700E+13	.000	355.00
N+O2<=>NO+O	9.000E+09	1.000	6500.00
N+OH<=>NO+H	3.360E+13	.000	385.00
N2O+O<=>N2+O2	1.400E+12	.000	10810.00
N2O+O<=>2NO	2.900E+13	.000	23150.00
N2O+H<=>N2+OH	3.870E+14	.000	18880.00
N2O+OH<=>N2+HO2	2.000E+12	.000	21060.00
N2O(+M)<=>N2+O(+M)	7.910E+10	.000	56020.00
LOW / 6.370E+14 .000 56640.00/			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .625/			
HO2+NO<=>NO2+OH	2.110E+12	.000	-480.00
NO+O+M<=>NO2+M	1.060E+20	-1.410	.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
NO2+O<=>NO+O2	3.900E+12	.000	-240.00
NO2+H<=>NO+OH	1.320E+14	.000	360.00
NH+O<=>NO+H	4.000E+13	.000	.00 !190
NH+H<=>N+H2	3.200E+13	.000	330.00 !191
NH+OH<=>HNO+H	2.000E+13	.000	.00 !192
NH+OH<=>N+H2O	2.000E+09	1.200	.00 !193
NH+O2<=>HNO+O	4.610E+05	2.000	6500.00 !194
NH+O2<=>NO+OH	1.280E+06	1.500	100.00 !195
NH+N<=>N2+H	1.500E+13	.000	.00 !196
NH+H2O<=>HNO+H2	2.000E+13	.000	13850.00 !197
NH+NO<=>N2+OH	2.160E+13	-.230	.00 !198
NH+NO<=>N2O+H	3.650E+14	-.450	.00 !199
NH2+O<=>OH+NH	3.000E+12	.000	.00 !200
NH2+O<=>H+HNO	3.900E+13	.000	.00
NH2+H<=>NH+H2	4.000E+13	.000	3650.00 !202
NH2+OH<=>NH+H2O	9.000E+07	1.500	-460.00 !203
NNH<=>N2+H	3.300E+08	.000	.00
NNH+M<=>N2+H+M	1.300E+14	-.110	4980.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
NNH+O2<=>HO2+N2	5.000E+12	.000	.00
NNH+O<=>OH+N2	2.500E+13	.000	.00
NNH+O<=>NH+NO	7.000E+13	.000	.00 !208
NNH+H<=>H2+N2	5.000E+13	.000	.00
NNH+OH<=>H2O+N2	2.000E+13	.000	.00
NNH+CH3<=>CH4+N2	2.500E+13	.000	.00
H+NO+M<=>HNO+M	4.480E+19	-1.320	740.00
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/			
HNO+O<=>NO+OH	2.500E+13	.000	.00
HNO+H<=>H2+NO	9.000E+11	.720	660.00
HNO+OH<=>NO+H2O	1.300E+07	1.900	-950.00
HNO+O2<=>HO2+NO	1.000E+13	.000	13000.00
CN+O<=>CO+N	7.700E+13	.000	.00
CN+OH<=>NCO+H	4.000E+13	.000	.00

Anexo E

CN+H2O<=>HCN+OH	8.000E+12	.000	7460.00	
CN+O2<=>NCO+O	6.140E+12	.000	-440.00	
CN+H2<=>HCN+H	2.950E+05	2.450	2240.00	
NCO+O<=>NO+CO	2.350E+13	.000	.00	
NCO+H<=>NH+CO	5.400E+13	.000	.00	! 223
NCO+OH<=>NO+H+CO	0.250E+13	.000	.00	
NCO+N<=>N2+CO	2.000E+13	.000	.00	
NCO+O2<=>NO+CO2	2.000E+12	.000	20000.00	
NCO+M<=>N+CO+M	3.100E+14	.000	54050.00	
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/				
NCO+NO<=>N2O+CO	1.900E+17	-1.520	740.00	
NCO+NO<=>N2+CO2	3.800E+18	-2.000	800.00	
HCN+M<=>H+CN+M	1.040E+29	-3.300	126600.00	
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/				
HCN+O<=>NCO+H	2.030E+04	2.640	4980.00	
HCN+O<=>NH+OH	5.070E+03	2.640	4980.00	! 232
HCN+O<=>CN+OH	3.910E+09	1.580	26600.00	
HCN+OH<=>HOCN+H	1.100E+06	2.030	13370.00	
HCN+OH<=>HNCO+H	4.400E+03	2.260	6400.00	
HCN+OH<=>NH2+CO	1.600E+02	2.560	9000.00	
H+HCN(+M)<=>H2CN(+M)	3.300E+13	.000	.00	
LOW / 1.400E+26 -3.400 1900.00/				
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/				
H2CN+N<=>N2+CH2	6.000E+13	.000	400.00	
C+N2<=>CN+N	6.300E+13	.000	46020.00	
CH+N2<=>HCN+N	3.120E+09	0.880	20130.00	
CH+N2(+M)<=>HCNN(+M)	3.100E+12	.150	.00	
LOW / 1.300E+25 -3.160 740.00/				
TROE/ .6670 235.00 2117.00 4536.00 /				
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ 1.0/				
CH2+N2<=>HCN+NH	1.000E+13	.000	74000.00	! 242
CH2(S)+N2<=>NH+HCN	1.000E+11	.000	65000.00	! 243
C+NO<=>CN+O	1.900E+13	.000	.00	
C+NO<=>CO+N	2.900E+13	.000	.00	
CH+NO<=>HCN+O	4.100E+13	.000	.00	
CH+NO<=>H+NCO	1.620E+13	.000	.00	
CH+NO<=>N+HCO	2.460E+13	.000	.00	
CH2+NO<=>H+HNCO	3.100E+17	-1.380	1270.00	
CH2+NO<=>OH+HCN	2.900E+14	-.690	760.00	
CH2+NO<=>H+HCNO	3.800E+13	-.360	580.00	
CH2(S)+NO<=>H+HNCO	3.100E+17	-1.380	1270.00	
CH2(S)+NO<=>OH+HCN	2.900E+14	-.690	760.00	
CH2(S)+NO<=>H+HCNO	3.800E+13	-.360	580.00	
CH3+NO<=>HCN+H2O	9.600E+13	.000	28800.00	
CH3+NO<=>H2CN+OH	1.000E+12	.000	21750.00	
HCNN+O<=>CO+H+N2	2.200E+13	.000	.00	
HCNN+O<=>HCN+NO	2.000E+12	.000	.00	
HCNN+O2<=>O+HCO+N2	1.200E+13	.000	.00	
HCNN+OH<=>H+HCO+N2	1.200E+13	.000	.00	
HCNN+H<=>CH2+N2	1.000E+14	.000	.00	
HNCO+O<=>NH+CO2	9.800E+07	1.410	8500.00	! 262
HNCO+O<=>HNO+CO	1.500E+08	1.570	44000.00	
HNCO+O<=>NCO+OH	2.200E+06	2.110	11400.00	
HNCO+H<=>NH2+CO	2.250E+07	1.700	3800.00	
HNCO+H<=>H2+NCO	1.050E+05	2.500	13300.00	
HNCO+OH<=>NCO+H2O	3.300E+07	1.500	3600.00	
HNCO+OH<=>NH2+CO2	3.300E+06	1.500	3600.00	
HNCO+M<=>NH+CO+M	1.180E+16	.000	84720.00	! 269
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/				
HCNO+H<=>H+HNCO	2.100E+15	-.690	2850.00	
HCNO+H<=>OH+HCN	2.700E+11	.180	2120.00	
HCNO+H<=>NH2+CO	1.700E+14	-.750	2890.00	
HOCN+H<=>H+HNCO	2.000E+07	2.000	2000.00	
HCCO+NO<=>HCNO+CO	0.900E+13	.000	.00	
CH3+N<=>H2CN+H	6.100E+14	-.310	290.00	
CH3+N<=>HCN+H2	3.700E+12	.150	-90.00	
NH3+H<=>NH2+H2	5.400E+05	2.400	9915.00	
NH3+OH<=>NH2+H2O	5.000E+07	1.600	955.00	
NH3+O<=>NH2+OH	9.400E+06	1.940	6460.00	

```

NH+CO2<=>HNO+CO      1.000E+13      .000      14350.00      !280
CN+NO2<=>NCO+NO      6.160E+15     -0.752      345.00
NCO+NO2<=>N2O+CO2     3.250E+12      .000      -705.00
N+CO2<=>NO+CO        3.000E+12      .000      11300.00
O+CH3=>H+H2+CO       3.370E+13      .000      .00
O+C2H4<=>H+CH2CHO     6.700E+06     1.830      220.00
O+C2H5<=>H+CH3CHO     1.096E+14      .000      .00
OH+HO2<=>O2+H2O      0.500E+16      .000      17330.00
DUPLICATE
OH+CH3=>H2+CH2O      8.000E+09      .500      -1755.00
CH+H2(+M)<=>CH3(+M)   1.970E+12      .430      -370.00
LOW/ 4.820E+25  -2.80  590.0 /
TROE/ .578  122.0  2535.0  9365.0 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
CH2+O2=>2H+CO2      5.800E+12      .000      1500.00
CH2+O2<=>O+CH2O      2.400E+12      .000      1500.00
CH2+CH2=>2H+C2H2     2.000E+14      .000      10989.00
CH2(S)+H2O=>H2+CH2O  6.820E+10      .250      -935.00
C2H3+O2<=>O+CH2CHO   3.030E+11      .290      11.00
C2H3+O2<=>HO2+C2H2   1.337E+06     1.610      -384.00
O+CH3CHO<=>OH+CH2CHO  2.920E+12      .000      1808.00
O+CH3CHO=>OH+CH3+CO  2.920E+12      .000      1808.00
O2+CH3CHO=>HO2+CH3+CO 3.010E+13      .000      39150.00
H+CH3CHO<=>CH2CHO+H2  2.050E+09     1.160      2405.00
H+CH3CHO=>CH3+H2+CO  2.050E+09     1.160      2405.00
OH+CH3CHO=>CH3+H2O+CO 2.343E+10     0.730      -1113.00
HO2+CH3CHO=>CH3+H2O2+CO 3.010E+12      .000      11923.00
CH3+CH3CHO=>CH3+CH4+CO 2.720E+06     1.770      5920.00
H+CH2CO(+M)<=>CH2CHO(+M) 4.865E+11     0.422      -1755.00
LOW/ 1.012E+42  -7.63  3854.0 /
TROE/ 0.465  201.0  1773.0  5333.0 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
O+CH2CHO=>H+CH2+CO2  1.500E+14      .000      .00
O2+CH2CHO=>OH+CO+CH2O 1.810E+10      .000      .00
O2+CH2CHO=>OH+2HCO    2.350E+10      .000      .00
H+CH2CHO<=>CH3+HCO    2.200E+13      .000      .00
H+CH2CHO<=>CH2CO+H2   1.100E+13      .000      .00
OH+CH2CHO<=>H2O+CH2CO 1.200E+13      .000      .00
OH+CH2CHO<=>HCO+CH2OH 3.010E+13      .000      .00
CH3+C2H5(+M)<=>C3H8(+M) .9430E+13      .000      .00
LOW/ 2.710E+74  -16.82  13065.0 /
TROE/ .1527  291.0  2742.0  7748.0 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
O+C3H8<=>OH+C3H7     1.930E+05     2.680      3716.00
H+C3H8<=>C3H7+H2     1.320E+06     2.540      6756.00
OH+C3H8<=>C3H7+H2O   3.160E+07     1.800      934.00
C3H7+H2O2<=>HO2+C3H8 3.780E+02     2.720      1500.00
CH3+C3H8<=>C3H7+CH4  0.903E+00     3.650      7154.00
CH3+C2H4(+M)<=>C3H7(+M) 2.550E+06     1.600      5700.00
LOW/ 3.00E+63  -14.6  18170. /
TROE/ .1894  277.0  8748.0  7891.0 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
O+C3H7<=>C2H5+CH2O   9.640E+13      .000      .00
H+C3H7(+M)<=>C3H8(+M) 3.613E+13      .000      .00
LOW/ 4.420E+61  -13.545  11357.0 /
TROE/ .315  369.0  3285.0  6667.0 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
H+C3H7<=>CH3+C2H5     4.060E+06     2.190      890.00
OH+C3H7<=>C2H5+CH2OH 2.410E+13      .000      .00
HO2+C3H7<=>O2+C3H8   2.550E+10     0.255      -943.00
HO2+C3H7=>OH+C2H5+CH2O 2.410E+13      .000      .00
CH3+C3H7<=>2C2H5     1.927E+13     -0.320      .00
END

```

Mecanismo AA

```

! Kinetic mechanism for Scheme AA (2006)

! Coda Zabetta, E.; Hupa, M. A Detailed Kinetic Mechanism with Methanol for
! Simulating Biomass Combustion and N-Pollutants.
! Submitted to international scientific journal, 2006.

! Downloaded from http://www.abo.fi/fak/ktf/cmc.

! Units are moles, cal/mole.

ELEMENTS
O H C N AR
END

SPECIES
NH3 N2O NO2 NO
H O OH H2 O2 HO2 H2O H2O2
CO CO2
N NH NH2 NNH N2H2 N2H3 N2H4
HNO HONO NO3 H2NO N2
CN HCN HOCN NCN C2N2 HNNO HNCO NCO
CH2O HCO
CH4 CH3 CH3O CH2OH
C2H6 C2H5 C2H4 C2H3 CH2CO C2H2 HCCO C2H CH2* CH2 CH C
C4H2 C3H3 C3H2
H2CN HCN
CH3OH HCOH
AR
END

REACTIONS

NH3+M = NH2+H+M 2.2E16 0 93470
NH3+H = NH2+H2 6.4E05 2.39 10171
NH3+O = NH2+OH 9.4E06 1.94 6460
NH3+OH = NH2+H2O 2.0E06 2.04 566
NH3+HO2 = NH2+H2O2 3.0E11 0 22000

NH2+H = NH+H2 4.0E13 0 3650
NH2+O = HNO+H 6.6E14 -0.5 0
NH2+O = NH+OH 6.8E12 0 0
NH2+OH = NH+H2O 4.0E06 2.0 1000
NH2+HO2 = H2NO+OH 5.0E13 0 0
NH2+HO2 = NH3+O2 1.0E13 0 0
H2NO+O = NH2+O2 2.0E14 0 0
NH2+NH2 = N2H2+H2 8.5E11 0 0
NH2+NH2 = NH3+NH 5.0E13 0 10000
NH2+NH2(+M)=N2H4(+M) 1.5E13 0 0
LOW/1.0E18 0 0/
N2/2.5/ H2O/5/ NH3/10/
NH2+NH = N2H2+H 5.0E13 0 0
NH2+N = N2+2H 7.0E13 0 0
NH2+NO = NNH+OH 8.9E12 -0.35 0
NH2+NO = N2+H2O 1.3E16 -1.25 0
DUP
NH2+NO = N2+H2O -8.9E12 -0.35 0
DUP
NH2+NO2 = N2O+H2O 3.2E18 -2.2 0
NH2+NO2 = H2NO+NO 3.5E12 0 0

NH+H = N+H2 3.0E13 0 0
NH+O = NO+H 9.2E13 0 0
NH+OH = HNO+H 2.0E13 0 0

```


NH+OH = N+H2O	5.0E11	0.5	2000
NH+O2 = HNO+O	4.6E05	2.0	6500
NH+O2 = NO+OH	1.3E06	1.5	100
NH+N = N2+H	3.0E13	0	0
NH+NH = N2+2H	2.5E13	0	0
NH+NO = N2O+H	2.9E14	-0.4	0
DUP			
NH+NO = N2O+H	-2.2E13	-0.23	0
DUP			
NH+NO = N2+OH	2.2E13	-0.23	0
NH+NO2 = N2O+OH	1.0E13	0	0
N+OH = NO+H	3.8E13	0	0
N+O2 = NO+O	6.4E09	1.0	6280
N+NO = N2+O	3.3E12	0.3	0
NO+O+M = NO2+M	7.5E19	-1.41	0
N2/1.7/ O2/1.5/ H2O/10/			
NO+OH+M = HONO+M	5.0E23	-2.51	-68
N2/1.0/ H2O/5.0/			
NO+HO2 = NO2+OH	2.1E12	0	-480
NO2+H = NO+OH	8.4E13	0	0
NO2+O = NO+O2	3.9E12	0	-238
NO2+O(+M) = NO3(+M)	1.3E13	0.00	0
LOW/1.0E28 -4.08 2470/			
N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/18.6/			
NO2+NO2 = NO+NO+O2	1.6E12	0	26123
NO2+NO2 = NO3+NO	9.6E09	0.73	20900
HNO+M = H+NO+M	1.5E16	0	48680
H2O/10/ O2/2/ N2/2/ H2/2/			
HNO+H = NO+H2	4.4E11	0.72	650
HNO+O = NO+OH	1.0E13	0	0
HNO+OH = NO+H2O	3.6E13	0	0
HNO+O2 = NO+HO2	1.0E13	0	25000
HNO+NH2= NO+NH3	2.0E13	0	1000
HNO+NO = N2O+OH	2.0E12	0	26000
HNO+NO2 = HONO+NO	6.0E11	0.00	2000
HNO+HNO = N2O+H2O	4.0E12	0	5000
HONO+H = NO2+H2	1.2E13	0.0	7350
HONO+O = NO2+OH	1.2E13	0.0	6000
HONO+OH = NO2+H2O	4.0E12	0	0
HONO+NH = NH2+NO2	1.0E13	0	0
HONO+NH2 = NH3+NO2	5.0E12	0	0
HONO+HONO=NO+NO2+H2O	2.3E12	0	8400
H2NO+M = HNO+H+M	2.5E16	0	50000
H2NO+H = HNO+H2	3.0E07	2.0	2000
H2NO+H = NH2+OH	5.0E13	0	0
H2NO+O = HNO+OH	3.0E07	2.0	2000
H2NO+OH = HNO+H2O	2.0E07	2.0	1000
H2NO+NO = HNO+HNO	2.0E07	2.0	13000
H2NO+NH2 = HNO+NH3	3.0E12	0	1000
H2NO+NO2 = HONO+HNO	6.0E11	0.00	2000
NO3+H = NO2+OH	6.0E13	0.0	0
NO3+O = NO2+O2	1.0E13	0.0	0
NO3+OH = NO2+HO2	1.4E13	0.0	0
NO3+HO2 = NO2+O2+OH	1.5E12	0.0	0
NO3+NO2 = NO+NO2+O2	5.0E10	0.00	2940
N2H4+H = N2H3+H2	1.3E13	0	2500
N2H4+O = N2H2+H2O	8.5E13	0	1200
N2H4+OH = N2H3+H2O	4.0E13	0	0
N2H4+NH2 = N2H3+NH3	3.9E12	0	1500
N2H3+M = N2H2+H+M	3.5E16	0	46000
N2H3+H = NH2+NH2	1.6E12	0	0
N2H3+O = N2H2+OH	5.0E12	0	5000
N2H3+O = NH2+HNO	1.0E13	0	0
N2H3+OH = N2H2+H2O	1.0E13	0	1000
N2H3+OH = NH3+HNO	1.0E12	0	15000

Anexo E

N2H3+NH = N2H2+NH2	2.0E13	0	0
N2H2+M = NNH+H+M	5.0E16	0	50000
H2O/15.0/ H2/2.0/ N2/2.0/ O2/2.0/			
N2H2+H = NNH+H2	5.0E13	0	1000
N2H2+O = NH2+NO	1.0E13	0	1000
N2H2+O = NNH+OH	2.0E13	0	1000
N2H2+OH = NNH+H2O	1.0E13	0	1000
N2H2+NH = NNH+NH2	1.0E13	0	1000
N2H2+NH2= NNH+NH3	1.0E13	0	1000
N2H2+NO = N2O+NH2	3.0E12	0	0
NNH = N2+H	1.0E07	0	0
NNH+H = N2+H2	1.0E14	0	0
NNH+O = N2O+H	1.0E14	0	0
NNH+O = NH+NO	5.0E13	0	0
NNH+OH = N2+H2O	5.0E13	0	0
NNH+O2 = N2+HO2	2.0E14	0	0
NNH+O2 = N2+H+O2	5.0E13	0	0
NNH+NH = N2+NH2	5.0E13	0	0
NNH+NH2 = N2+NH3	5.0E13	0	0
NNH+NO = N2+HNO	5.0E13	0	0
N2O+M = N2+O+M	4.0E14	0	56100
N2/1.7/ O2/1.4/ CO2/3.0/ H2O/12/ !			
N2O+H = N2+OH	3.3E10	0	4729
DUP			
N2O+H = N2+OH	4.4E14	0	19254
DUP			
N2O+O = NO+NO	2.9E13	0	23150
N2O+O = N2+O2	1.4E12	0	10800
N2O+OH = N2+HO2	2.0E12	0	40000
O+OH = H+O2	2.0E14	-0.40	0
O+H2 = OH+H	5.1E04	2.67	6290
OH+H2 = H2O+H	2.1E08	1.52	3450
OH+OH = H2O+O	4.3E03	2.70	-2486
H+OH+M = H2O+M	8.4E21	-2.00	0
N2/2.6/ H2O/16.5/			
O+O+M = O2+M	1.9E13	0	-1788
N2/1.5/			
H+H+M = H2+M	1.0E18	-1.0	0
H2/0.0/ H2O/0/			
H+H+H2 = H2+H2	9.2E16	-0.6	0
H+H+H2O = H2+H2O	6.0E19	-1.25	0
H+O+M = OH+M	6.2E16	-0.6	0
N2/1.5/			
H+O2+M = HO2+M	2.1E18	-1.0	0
N2/0/ O2/1.5/ H2O/10.0/			
H+O2+N2 = HO2+N2	6.7E19	-1.42	0
HO2+H = H2+O2	4.3E13	0	1411
HO2+H = OH+OH	1.7E14	0	875
HO2+H = O+H2O	3.0E13	0	1721
HO2+O = OH+O2	3.3E13	0	0
HO2+OH = H2O+O2	2.9E13	0	-497
HO2+HO2 = H2O2+O2	1.3E11	0	-1630
DUP			
HO2+HO2 = H2O2+O2	4.2E14	0	11980
DUP			
H2O2+M = OH+OH+M	1.3E17	0	45500
N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/10/			
H2O2+H = H2O+OH	1.0E13	0	3576
H2O2+H = HO2+H2	1.7E12	0	3755
H2O2+O = HO2+OH	6.6E11	0	3974
H2O2+OH = H2O+HO2	7.8E12	0	1330
DUP			
H2O2+OH = H2O+HO2	5.8E14	0	9560
DUP			
CO+O+M = CO2+M	6.2E14	0	3000
N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/16/			

CO+OH = CO2+H	1.4E05	1.95	-1347
CO+HO2 = CO2+OH	6.0E13	0	22950
CO+O2 = CO2+O	2.5E12	0	47700
CN+H2 = HCN+H	3.6E08	1.55	3000
HCN+O = NCO+H	1.4E04	2.64	4980
HCN+O = CN+OH	2.7E09	1.58	29200
HCN+O = NH+CO	3.5E03	2.64	4980
CN+H2O = HCN+OH	8.0E12	0	7450
HCN+OH = HOCN+H	5.9E04	2.4	12500
HCN+OH = HNCO+H	2.0E-03	4.0	1000
HCN+OH = NH2+CO	7.8E-04	4.0	4000
HCN+CN = C2N2+H	1.5E07	1.71	153
C2N2+O = CN+NCO	4.6E12	0	8880
C2N2+OH = CN+HOCN	1.9E11	0	2900
NCN+H = HCN+N	1.0E14	0	0
NCN+O = CN+NO	1.0E14	0	0
NCN+OH = HCN+NO	5.0E13	0	0
NCN+O2 = NO+NCO	1.0E13	0	0
CN+O = CO+N	7.7E13	0	0
CN+OH = NCO+H	6.0E13	0	0
CN+O2 = NCO+O	7.5E12	0	-389
CN+CO2 = NCO+CO	3.7E06	2.16	26900
CN+NO = NCO+N	1.0E14	0	42100
CN+NO2 = NCO+NO	2.4E13	0	-370
CN+HNO = HCN+NO	1.8E13	0	0
CN+HONO = HCN+NO2	1.2E13	0	0
CN+N2O = NCN+NO	3.8E03	2.6	3700
HOCN+H = HNCO+H	2.0E07	2.0	2000
HOCN+OH = NCO+H2O	6.4E05	2.0	2560
HOCN+O = NCO+OH	1.5E04	2.64	4000
HNCO+M = CO+NH+M	1.1E16	0	86000
N2/1.5/			
HNCO+H = NH2+CO	2.2E07	1.7	3800
HNCO+O = NCO+OH	2.2E06	2.11	11430
HNCO+O = NH+CO2	9.6E07	1.41	8520
HNCO+O = HNO+CO	1.5E08	1.57	44012
HNCO+OH = NCO+H2O	6.4E05	2.0	2560
HNCO+HO2 = NCO+H2O2	3.0E11	0	29000
HNCO+NH2 = NH3+NCO	5.0E12	0	6200
HNCO+NH = NH2+NCO	3.0E13	0	23700
HNCO+NO2 = HNNO+CO2	2.5E12	0	26200
HNCO+CN = HCN+NCO	1.5E13	0	0
NCO+M = N+CO+M	3.1E16	-0.50	48000
N2/1.5/			
NCO+H = CO+NH	5.0E13	0	0
NCO+O = NO+CO	4.7E13	0	0
NCO+H2 = HNCO+H	7.6E02	3.0	4000
NCO+OH = HCO+NO	5.0E12	0	15000
NCO+O2 = NO+CO2	2.0E12	0	20000
NCO+HCO = HNCO+CO	3.6E13	0	0
NCO+CH2O = HNCO+HCO	6.0E12	0	0
NCO+N = N2+CO	2.0E13	0	0
NCO+NO = N2O+CO	6.2E17	-1.73	763
NCO+NO = N2+CO2	7.8E17	-1.73	763
NCO+NO2 = CO+NO+NO	1.3E13	0	0
NCO+NO2 = CO2+N2O	5.4E12	0	0
NCO+HNO = HNCO+NO	1.8E13	0	0
NCO+HONO = HNCO+NO2	3.6E12	0	0
NCO+NCO = CO+CO+N2	1.8E13	0	0
NCO+CN = NCN+CO	1.8E13	0	0
HNNO+M = N2O+H+M	2.2E15	0	21600
HNNO+M = N2+OH+M	1.0E15	0	25600
HNNO+H = N2O+H2	2.0E13	0	0
HNNO+H = NNH+OH	1.0E13	0	0
HNNO+O = N2O+OH	2.0E13	0	0
HNNO+O = NNH+O2	1.0E13	0	0
HNNO+OH = N2O+H2O	2.0E13	0	0
HNNO+OH = NNH+HO2	1.0E13	0	0

Anexo E

HNNO+NO = N2O+HNO	1.0E12	0	0
HNNO+NO = NNH+NO2	3.2E12	0	270
HNNO+NO2 = NNH+NO3	1.0E13	0	0
HNNO+NO2 = N2O+HONO	1.0E12	0	0
HCO+M = H+CO+M	1.9E17	-1.0	17020
N2/1.5/ O2/1.5/ CO/1.9/ CO2/3.0/ H2O/5.0/			
HCO+H = CO+H2	1.2E13	0.25	0
HCO+O = CO+OH	3.0E13	0	0
HCO+O = CO2+H	3.0E13	0	0
HCO+OH = CO+H2O	1.1E14	0	0
HCO+O2 = CO+HO2	7.6E12	0	400
CH2O+M = HCO+H+M	3.3E16	0	81000
N2/1.5/ O2/1.5/ H2O/10.0/			
CH2O+H = HCO+H2	2.2E08	1.77	3000
CH2O+O = HCO+OH	1.8E13	0	3080
CH2O+OH = HCO+H2O	3.4E09	1.18	-447
CH2O+HO2 = HCO+H2O2	2.0E12	0	11665
CH2O+O2 = HCO+HO2	2.1E13	0	38950
CH3+H(+M) = CH4(+M)	6.0E16	-1.0	0
LOW/8.0E26 -3.0 0/			
SRI/0.45 797.0 979.0/			
H2/2/ CO/2/ CO2/3/ H2O/5/			
CH4+H = CH3+H2	1.30E04	3.0	8047
CH4+O = CH3+OH	6.9E08	1.56	8484
CH4+OH = CH3+H2O	1.6E07	1.83	2782
CH4+O2 = CH3+HO2	4.0E13	0	56908
CH4+HO2 = CH3+H2O2	1.8E11	0	18678
CH4+CH2 = CH3+CH3	4.3E12	0	10034
CH4+CH2* = CH3+CH3	4.3E13	0	0
CH4+CH = C2H4+H	6.0E13	0	0
CH3+M = CH2+H+M	1.0E16	0	90607
CH2*+H2 = CH3+H	7.2E13	0	0
CH3+O = CH2O+H	8.4E13	0	0
CH3+OH = CH2*+H2O	5.0E13	0	0
CH3+O2 = CH3O+O	1.1E13	0	27818
CH3+O2 = CH2O+OH	3.3E11	0	9001
CH3+HO2 = CH3O+OH	2.0E13	0	0
CH3+CH2O = CH4+HCO	5.5E03	2.81	5862
CH3+HCO = CH4+CO	1.2E14	0	0
CH3+CH2 = C2H4+H	4.2E13	0	0
CH3+CH2* = C2H4+H	2.0E13	0	0
CH3+CH = C2H3+H	3.0E13	0	0
CH3+C = C2H2+H	5.0E13	0	0
CH3O+M = CH2O+H+M	1.9E26	-2.7	30600
CH3O+H = CH2O+H2	2.0E13	0	0
CH3O+O = CH2O+OH	1.5E13	0	0
CH3O+OH = CH2O+H2O	1.0E13	0	0
CH3O+O2 = CH2O+HO2	4.0E10	0	2126
CH2OH+M = CH2O+H+M	1.1E43	-8.0	42999
CH2OH+H = CH3+OH	1.0E14	0	0
CH2OH+H = CH2O+H2	6.0E12	0	0
CH2OH+O = CH2O+OH	5.0E13	0	0
CH2OH+OH = CH2O+H2O	1.0E13	0	0
CH2OH+O2 = CH2O+HO2	2.2E14	0	4709
CH2O+M = CO+H2+M	8.3E15	0	69545
CH2O+CH = CH2CO+H	9.5E13	0	-517
HCO+CH2 = CH3+CO	2.0E13	0	0
CH2+H = CH+H2	6.0E12	0	-1788
CH2+O = CO+H+H	7.0E13	0	0
CH2+O = CO+H2	5.0E13	0	0
CH2+OH = CH2O+H	3.0E13	0	0
CH2+OH = CH+H2O	1.1E07	2.0	2981
CH2+O2 = CH2O+O	5.0E13	0	8941
CH2+O2 = CO+H2O	8.0E12	0	1490
CH2+O2 = CO+OH+H	1.7E13	0	1490
CH2+CO2 = CO+CH2O	1.1E11	0	994
CH2+CH2 = C2H2+2H	1.2E14	0	0
CH2+CH = C2H2+H	4.0E13	0	0

CH2+C = C2H+H	5.0E13	0	0
CH2*+M = CH2+M	1.0E13	0	0
H/20/ H2O/3/ C2H2/4/			
CH2*+H = CH+H2	3.0E13	0	0
CH2*+O = CO+2H	3.0E13	0	0
CH2*+OH = CH2O+H	3.0E13	0	0
CH2*+O2 = CO+OH+H	3.1E13	0	0
CH2*+CO2 = CH2O+CO	6.6E12	0	0
CH+H = C+H2	1.5E14	0	0
CH+O = CO+H	6.0E13	0	0
CH+OH = HCO+H	3.0E13	0	0
CH+OH = C+H2O	4.0E07	2.0	2980
CH+O2 = HCO+O	3.3E13	0	0
CH+H2O = CH2O+H	5.7E12	0	-755
CH+CO2 = HCO+CO	3.4E12	0	686
C+OH = CO+H	5.0E13	0	0
C+O2 = CO+O	2.0E13	0	0
CH3+CH3(+M) = C2H6(+M)	3.6E13	0	0
LOW/3.2E41 -7.03 2762/			
TROE/0.38 1180.0 73.0/			
C2H6+H = C2H5+H2	1.4E09	1.5	7411
C2H6+O = C2H5+OH	2.7E06	2.4	5842
C2H6+OH = C2H5+H2O	7.2E06	2.0	854
C2H6+O2 = C2H5+HO2	6.0E13	0	51861
C2H6+CH3 = C2H5+CH4	1.5E-07	6.0	6040
C2H4+H(+M) = C2H5(+M)	2.2E13	0	2066
LOW/6.4E27 -2.6 54/			
H2/2/ CO/2/ CO2/3/ H2O/5/			
C2H5+H = CH3+CH3	1.0E14	0	0
C2H5+O2 = C2H4+HO2	8.4E11	0	3875
C2H4+M = C2H2+H2+M	1.5E15	0	55437
C2H4+M = C2H3+H+M	1.4E16	0	81268
C2H4+H = C2H3+H2	5.4E14	0	15002
C2H4+OH = C2H3+H2O	1.2E14	0	6140
C2H4+CH3 = C2H3+CH4	6.6E00	3.7	9538
C2H2+H(+M) = C2H3(+M)	5.5E12	0.0	2404
LOW/2.7E27 0 2404/			
H2/2/ CO/2/ CO2/3/ H2O/5/			
C2H3+H = C2H2+H2	3.0E13	0	0
C2H3+O = CH2CO+H	3.3E13	0	0
C2H3+OH = C2H2+H2O	3.0E13	0	0
C2H3+O2 = C2H2+HO2	5.4E12	0	0
C2H2+M = C2H+H+M	4.0E16	0	106801
C2H+H2 = C2H2+H	1.5E13	0	3100
C2H2+O = CH2+CO	7.0E03	2.8	497
C2H2+O = HCCO+H	1.5E04	2.8	497
C2H2+OH = CH2CO+H	2.2E-04	4.5	-994
C2H2+OH = C2H+H2O	3.4E07	2.0	13909
C2H2+CH2 = C3H3+H	1.2E13	0	6557
C2H2+CH2* = C3H3+H	1.7E14	0	0
C2H2+CH = C3H2+H	8.4E13	0	0
C2H2+C2H = C4H2+H	4.0E13	0	0
CH2CO(+M) = CH2+CO(+M)	3.0E14	0	70936
LOW/3.6E15 0 59272/			
CH2CO+H = CH3+CO	3.6E12	0	2345
CH2CO+O = CH2O+CO	2.5E11	0	1351
CH2CO+O = CH2+CO2	1.5E12	0	1351
CH2CO+OH = CH2O+HCO	1.0E13	0	0
HCCO+H = CH2*+CO	1.5E14	0	0
HCCO+O = CO+CO+H	9.6E13	0	596
HCCO+OH = HCO+CO+H	1.0E13	0	0
HCCO+O2 = CO+CO+OH	1.6E12	0	854
HCCO+CH2 = C2H3+CO	3.0E13	0	0
HCCO+CH = C2H2+CO	5.0E13	0	0
HCCO+HCCO = C2H2+2CO	1.0E13	0	0
C2H+O = CH+CO	1.0E13	0	0
C2H+OH = HCCO+H	2.0E13	0	0
C2H+O2 = HCCO+O	2.3E13	0	0
C2H+O2 = HCO+CO	2.4E12	0	0

Anexo E

C4H2+O = C3H2+CO	2.7E13	0	1709
C4H2+OH = C3H2+HCO	3.0E13	0	0
C3H3+H = C3H2+H2	5.0E13	0	2981
C3H3+O = CH2O+C2H	1.4E14	0	0
C3H3+OH = C3H2+H2O	2.0E13	0	0
C3H3+O2 = CH2CO+HCO	3.0E10	0	2861
C3H2+OH = C2H2+HCO	5.0E13	0	0
C3H2+O2 = HCCO+HCO	5.0E13	0	0
H2CN+M = HCN+H+M	3.0E14	0	21857
CH3+N = H2CN+H	7.1E13	0	0
CH3+NO = HCN+H2O	5.3E11	0	14902
CH3+NO = H2CN+OH	5.3E11	0	14902
CH2+N = HCN+H	5.0E13	0	0
CH2+N2 = HCN+NH	1.0E13	0	73519
CH2+NO = NCO+H2	3.5E12	0	-1093
HCNO+H = HCN+OH	1.0E14	0	11915
CH2*+NO = HCN+OH	1.0E14	0	0
CH+N = CN+H	1.3E13	0	0
CH+N2 = HCN+N	4.4E12	0	21897
CH+NO = HCN+O	1.1E14	0	0
CH+N2O = HCN+NO	9.6E12	0	-994
C+N2 = CN+N	6.3E13	0	45999
C+NO = CN+O	1.9E13	0	0
C+NO = CO+N	2.9E13	0	0
C2H3+N = HCN+CH2	2.0E13	0	0
HCCO+N = HCN+CO	5.0E13	0	0
HCCO+NO = HCNO+CO	2.0E13	0	0
C2H+NO = HCN+CO	2.1E13	0	0
C3H3+N = HCN+C2H2	1.0E14	0	0
CH2OH + HCO = CH3OH + CO	1.000E+13	0.00	0.000E+00
CH2OH + CH2OH = CH3OH + CH2O	3.000E+12	0.00	0.000E+00
CH2OH + CH3O = CH3OH + CH2O	2.400E+13	0.00	0.000E+00
CH3O + HCO = CH3OH + CO	9.000E+13	0.00	0.000E+00
CH3O + CH3O = CH3OH + CH2O	6.000E+13	0.00	0.000E+00
OH+CH3(+M)<=>CH3OH(+M)	2.790E+18	-1.430	1330.00
LOW / 4.000E+36 -5.920 3140.00/			
TROE/ .4120 195.0 5900.00 6394.00/			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH2OH(+M)<=>CH3OH(+M)	1.055E+12	.500	86.00
LOW / 4.360E+31 -4.650 5080.00/			
TROE/ .600 100.00 90000.0 10000.0 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
H+CH3O(+M)<=>CH3OH(+M)	2.430E+12	.515	50.00
LOW / 4.660E+41 -7.440 14080.0/			
TROE/ .700 100.00 90000.0 10000.00 /			
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/			
CH3OH + H = CH2OH + H2	3.200E+13	0.00	6.095E+03
CH3OH + H = CH3O + H2	8.000E+12	0.00	6.095E+03
CH3OH + O = CH2OH + OH	3.880E+05	2.50	3.080E+03
CH3OH + OH = CH3O + H2O	1.000E+06	2.10	4.967E+02
CH3OH + OH = CH2OH + H2O	7.100E+06	1.80	-5.960E+02
CH3OH + O2 = CH2OH + HO2	2.050E+13	0.00	4.490E+04
CH3OH + HCO = CH2OH + CH2O	9.635E+03	2.90	1.311E+04
CH3OH + HO2 = CH2OH + H2O2	3.980E+13	0.00	1.940E+04
CH3OH + CH3 = CH2OH + CH4	3.190E+01	3.17	7.172E+03
CH3O + CH3OH = CH3OH + CH2OH	3.000E+11	0.00	4.060E+03

END

Mecanismo SDM

```

ELEMENTS
N AR H O C HE
END

SPECIES
N2      AR      HE      H      O2      OH      O      H2
H2O     HO2     H2O2    CO      CO2     HCO     CH2O    CH4
CH3      T-CH2    S-CH2    C2H4    CH3O    C2H5    C2H6    CH
C2H2     C2H3     CH2CHO   C2H4O    CH2CO    HCCO    C2H     CH2OH
CH3OH    C2H5OH    CH3CHO   CH3CHOH  CH2CH2OH CH3CO    CH3CH2O C3H4
C3H3     C3H5     C3H6     C3H8     I-C3H7   N-C3H7

NO       N       CH      HCN     NCO     NH      HNCO    HCCO
NH2      H2O     CN      HNO     N2O     N2H     NH3     NO2
END

REACTIONS

! HYDROGEN-OXYGEN CHAIN

!Ref: Rightley and Williams, 1997
H+O2<=>OH+O      3.520e+16   -0.700   17069.79
H2+O<=>OH+H      5.060e+04   2.670   6290.63
H2+OH<=>H2O+H    1.170e+09   1.300   3635.28
H2O+O<=>2 OH     7.600e+00   3.840   12779.64

! DIRECT RECOMBINATION

!Ref: Saxena and Williams, 2005
H+H+M<=>H2+M      1.300e+18   -1.000   0.00
H2/2.5/ H2O/12.0/ CO/1.90/ CO2/3.80/ AR/0.5/ HE/0.5/
H+OH+M<=>H2O+M     4.00e+22   -2.000   0.00
H2/2.50/ H2O/12.0/ CO/1.90/ CO2/3.80/ AR/0.38/ HE/0.38/
O+O+M<=>O2+M       6.170e+15   -0.500   0.00
H2/2.50/ H2O/12.00/ CO/1.90/ CO2/3.80/ AR/0.2/ HE/0.2/
H+O+M<=>OH+M       4.71E+18   -1.000   0.00
H2/2.5/ H2O/12.0/ AR/0.75/ HE/0.75/ CO/1.90/ CO2/3.80/
O+OH+M<=>HO2+M     8.0E15     0.000   0.00
H2/2.5/ H2O/12.0/ AR/0.75/ HE/0.75/CO/1.90/ CO2/3.80/

! HYDROPEROXYL REACTIONS

!Ref: Troe, 2000; Saxena and Williams, 2005
H+O2(+M)<=>HO2(+M) 4.650e+12   0.440   0.00
LOW /5.75E+19   -1.4   0.0 /
TROE/ 0.5   1E-30   1E+30 /
AR/0.7/ HE/0.7/ O2/1.0/ H2O/16.00/ H2/2.5/ CO/1.2/ CO2/2.4/ C2H6/1.5/

!Ref: Mueller et al., 1999
HO2+H<=>2 OH      7.08E+13   0.000   295.0
HO2+H<=>H2+O2     1.66E+13   0.000   8.23E+02
!Ref: Rightley and Williams, 1997
HO2+H<=>H2O+O     3.100e+13   0.000   1720.84
!Ref: Warnatz, 1984
HO2+O<=>OH+O2     2.000e+13   0.000   0.00
!Ref: Rightley and Williams, 1997
HO2+OH<=>H2O+O2   2.890e+13   0.000   -497.13

! HYDROGEN PEROXIDE REACTIONS

!Ref: Petersen et al., 1999; Saxena and Williams, 2005
! Change due to new OH thermodata
2 OH(+M)<=>H2O2(+M) 7.400e+13   -0.370   0.00
LOW / 2.300e+18   -0.900   -1701.72 /
TROE/ 0.735   94   1756   5182 /

```

Anexo E

```

AR/0.40/ HE/0.40/ H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.0/ C2H6/3.0/
!Ref: Rightley and Williams, 1997
2 HO2<=>H2O2+O2 3.020e+12 0.000 1386.23
!Ref: Yetter et al., 1991
H2O2+H<=>HO2+H2 4.790e+13 0.000 7958.89
H2O2+H<=>H2O+OH 1.000e+13 0.000 3585.09
!Ref: Rightley and Williams, 1997
H2O2+OH<=>H2O+HO2 7.080e+12 0.000 1434.03
H2O2+O<=>HO2+OH 9.630e+06 2.000 3991.40

! CONVERSION OF CO TO CO2

!Ref: Rightley and Williams, 1997
CO+OH<=>CO2+H 4.400e+06 1.500 -740.92
CO+HO2<=>CO2+OH 6.00e+13 0.000 22944.55
!Ref: Saxena and Williams, 2005
CO+O2=CO2+O 1.0E+12 0.00 47700

! FORMYL (HCO) REACTIONS

!Ref: Lindstedt et al., 1997
HCO+M<=>CO+H+M 1.860e+17 -1.000 17000.48
H2/1.90/ H2O/12.00/ CO/2.50/ CO2/2.50/
!Ref: Saxena and Williams, work in progress
HCO+H<=>CO+H2 5.000e+13 0.000 0.00
!Ref: Rightley and Williams, 1997
HCO+O<=>CO+OH 3.000e+13 0.000 0.00
HCO+O<=>CO2+H 3.000e+13 0.000 0.00
!Ref: Tsang, 1986
HCO+OH<=>CO+H2O 3.0e+13 0.000 0.00
!Ref: Timonen et al., 1988
HCO+O2=CO+HO2 7.58E+12 0.00 410.0

!Ref: Saxena and Williams, work in progress
HCO+ CH3 = CO + CH4 5.00E+13 0.00 0.00

! FORMALDEHYDE (CH2O) REACTIONS

!Ref: GRI v. 1.2
H+HCO(+M)<=>CH2O(+M) 1.090E+12 0.480 -260.00

LOW / 1.350E+24 -2.570 425.00/
TROE/ .7824 271.00 2755.00 6570.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
!Ref: Juan Li, 2004
CH2O + H = HCO + H2 5.74E+07 1.9 2748.6
!Ref: Rightley and Williams, 1997
CH2O+O<=>HCO+OH 3.500e+13 0.000 3513.38
CH2O+OH<=>HCO+H2O 3.900e+10 0.890 406.31
!Ref Baulch et al., 1992
CH2O + O2 = HCO + HO2 6E+13 0 40674.
!Ref Eiteneer et al., 1998
CH2O + HO2 = HCO + H2O2 4.11e+4 2.5 10210.3

! METHANE (CH4) Consumption

!Ref: Hewson and Williams, 1999
CH4+H<=>H2+CH3 1.300e+04 3.000 8037.76
CH4+OH<=>H2O+CH3 1.600e+07 1.830 2782.03
!Ref: Frenklach et al., 1992
CH4+O<=>CH3+OH 1.900e+09 1.440 8675.91
!Ref: Lindstedt et al., 1997:acetylene; Li, 2000:methaneign
CH4+O2<=>CH3+HO2 3.980e+13 0.000 56890.54
CH4+HO2<=>CH3+H2O2 9.030e+12 0.000 24641.49

! METHYL (CH3) Reactions

!Ref: Frenklach et al., 1992
CH3+H<=>T-CH2+H2 1.800e+14 0.000 15105.16

```



```

CH3+H<=>S-CH2+H2          1.550e+14    0.000    13479.92
!Ref: Grotheer et al., 1992; Saxena and Williams, work in progress
CH3+OH<=>S-CH2+H2O          4.000e+13    0.000    2502.39
!Ref: Frenklach et al., 1992
CH3+O<=>CH2O+H              8.430e+13    0.000     0.00
!Ref: Baulch et al., 1992
CH3+T-CH2<=>C2H4+H          4.220e+13    0.000     0.00
!Ref: Frenklach et al., 1992
!modification: preexponential 'a' has been changed to improve ignition-time
calculations
CH3+HO2<=>CH3O+OH           5.000e+12    0.000     0.00
!Ref: Zellner et al. 1988
CH3+O2<=>CH2O+OH            3.300e+11    0.000    8941.20
CH3+O2<=>CH3O+O              1.1E13         0.0    27.82E3
!Ref: Hidaka et al., 1990
CH3+CH3<=>C2H4+H2           1.000e+14    0.000    32002.87
!Ref: Lim and Michael, 1994
CH3+CH3<=>C2H5+H            3.160e+13    0.000    14698.85
!GRI v. 3.0
H+CH3(+M)<=>CH4(+M)          12.70E+15    -.63     383.00
    LOW / 2.470E+33 -4.760 2440.00/
    TROE/ .7830 74.00 2941.00 6964.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ AR/ .70/
!Ref: Hewson and Williams, 1999
2 CH3(+M)<=>C2H6(+M)          1.810e+13    0.000     0.00
    LOW / 1.270e+41 -7.000 2762.91 /
    TROE/ 0.62 73.00 1180.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/

! SINGLET METHYLENE (S-CH2) REACTIONS

!Ref: Frenklach et al., 1992
S-CH2+OH<=>CH2O+H           3.000e+13    0.000     0.00
S-CH2+O2<=>CO+OH+H           3.130e+13    0.000     0.00
!Ref: Leung et al., 1995
S-CH2+CO2<=>CO+CH2O          3.000e+12    0.000     0.00
!Ref: Frenklach et al., 1992
S-CH2+M<=>T-CH2+M            6.000e+12    0.000     0.00
H2/2.40/ H2O/15.40/ CO/1.80/ CO2/3.60/

! TRIPLET METHYLENE (T-CH2) REACTIONS

!Ref: Baulch et al., 1992
T-CH2+H<=>CH+H2              6.020e+12    0.000   -1787.76
!Ref: Frenklach et al., 1992
T-CH2+OH<=>CH2O+H            2.500e+13    0.000     0.00
T-CH2+OH<=>CH+H2O            1.130e+07    2.000    2999.52
!Ref: Frank et al., 1986: 21stsymp
T-CH2+O<=>CO+2H               8.000e+13    0.000     0.00
T-CH2+O<=>CO+H2               4.000e+13    0.000     0.00
!Ref: Leung et al. 1995
T-CH2+O2<=>CO2+H2             2.630e+12    0.000    1491.40
T-CH2+O2<=>CO+OH+H            6.580e+12    0.000    1491.40
!Ref: Frenklach et al., 1992
T-CH2+T-CH2<=>C2H2+2H        1.000e+14    0.000     0.00

! METHYNE (CH) REACTIONS
!Ref: Peters, 1993
CH+O<=>CO+H                   4.000e+13    0.000     0.00
!Ref: Markus et al., 1996
CH+O2<=>HCO+O                 1.770e+11    0.760   -478.01
!Ref: Leung et al., 1995
CH+H2O<=>CH2O+H              1.170e+15   -0.750     0.00
!Ref: Markus et al., 1996
CH+CO2<=>HCO+CO               4.800e+01    3.220  -3226.58

! METHOXY (CH3O) REACTIONS

!Ref: Li and Williams, 1998

```

Anexo E

```

CH3O+H<=>CH2O+H2          2.000e+13    0.000    0.00
CH3O+H<=>S-CH2+H2O         1.600e+13    0.000    0.00
CH3O+OH<=>CH2O+H2O         5.000e+12    0.000    0.00
CH3O+O<=>OH+CH2O           1.000e+13    0.000    0.00
CH3O+O2<=>CH2O+HO2         4.280e-13    7.600   -3537.28
!Ref: Saxena and Williams, work in progress
CH3O+M<=>CH2O+H+M          7.7800e+13    0.000   13513.3
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ AR/ .70/

! ETHANE (C2H6) REACTION

!Ref: Frenklach et al., 1992
C2H6+H<=>C2H5+H2           5.400e+02    3.500   5210.33
C2H6+O<=>C2H5+OH           1.400e+00    4.300   2772.47
C2H6+OH<=>C2H5+H2O         2.200e+07    1.900   1123.33
C2H6+CH3<=>C2H5+CH4        5.500e-01    4.000   8293.50
!Ref: Hewson and Williams, 1999; GRI v. 2.11
!Ref: Saxena and Williams, work in progress
C2H6(+M)<=>C2H5+H(+M)       8.850e+20   -1.230  102222.75
    LOW / 4.900e+42   -6.430 107170.17 /
    TROE/ 0.84   125.00  2219.00  6882.00 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ C2H6/3.00/ AR/ .70/
!Ref: Baulch et al., 1992; Saxena and Williams, work in progress
C2H6+HO2<=>C2H5+H2O2       1.32E13      0      20470

! ETHYL (C2H5) REACTIONS
!Ref: Frenklach et al., 1992
C2H5+H<=>C2H4+H2           3.000e+13    0.000    0.00
C2H5+O<=>C2H4+OH           3.060e+13    0.000    0.00
C2H5+O<=>CH3+CH2O           4.240e+13    0.000    0.00
C2H5+O2<=>C2H4+HO2         2.000e+12    0.000   4995.22
!Ref: Feng, 1993; Saxena and Williams, work in progress
C2H5(+M)<=>C2H4+H(+M)       1.110e+10    1.037   36768.64
    LOW / 3.990e+33   -4.990 40000.00 /
    TROE/ 0.168 1203.00    0.00    /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ AR/ .70/

! ETHENE (C2H4) REACTIONS
!Ref: Bhargava et al., 1998
C2H4+H<=>C2H3+H2           4.490e+07    2.120   13360.42
C2H4+OH<=>C2H3+H2O         5.530e+05    2.310   2963.67
!Ref: Baulch et al., 1992
C2H4+O<=>CH3+HCO            2.250e+06    2.080    0.00
C2H4+O<=>CH2CHO+H           1.210e+06    2.080    0.00
!Ref: Hidaka et al., 1999
C2H4+C2H4<=>C2H3+C2H5      5.010e+14    0.000   64700.05
!Ref: Marinov, 1995
C2H4+O2<=>C2H3+HO2         4.220e+13    0.000   57623.09
!Ref: Baulch et al., 1992
C2H4+HO2<=>C2H4O+OH         2.230e+12    0.000   17189.29
C2H4O+HO2<=>CH3+CO+H2O2     4.000e+12    0.000   17007.65
!Ref: Baulch et al., 1994; Saxena and Williams, work in progress
C2H4+M<=>C2H3+H+M          2.600e+17    0.000   96568.12
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ AR/ .70/
C2H4+M<=>C2H2+H2+M          3.500e+16    0.000   71532.03
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ AR/ .70/

! VINYL (C2H3) REACTIONS
!Ref: Saxena and Williams, work in progress
C2H3+H<=>C2H2+H2           4.0e+13      0.000    0.00
!Ref: Varatharajan and Williams, 2001; Saxena and Williams, work in
progress
C2H3(+M)<=>C2H2+H(+M)       6.380e+09    1.000   37626.67
    LOW / 1.510e+14    0.100 32686.42 /
    TROE/ 0.3 1e+30   1e-30    /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CH4/2.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ AR/ .70/
!Ref: Marinov and Pitz, 1998
C2H3+O2<=>CH2O+HCO         1.700e+29   -5.312   6503.11
!Ref: Varatharajan and Williams, 2001; Marinov and Pitz, 1998

```

C2H3+O2<=>CH2CHO+O	7.000e+14	-0.611	5262.43
!Ref: Varatharajan and Williams, 2001; Marinov and Pitz, 1998			
C2H3+O2<=>C2H2+HO2	5.190e+15	-1.260	3312.62
! ACETYLENE (C2H2) REACTIONS			
!Ref: Frank et al., 1986			
C2H2+O<=>HCCO+H	4.000e+14	0.000	10659.66
C2H2+O<=>T-CH2+CO	1.600e+14	0.000	9894.84
!Ref: Laskin et al., 1999			
C2H2+O2<=>CH2O+CO	4.600e+15	-0.540	44933.08
!Ref: Lindstedt et al., 1997; Waly and Williams, 2001			
C2H2+OH<=>CH2CO+H	1.900e+07	1.700	999.04
C2H2+OH<=>C2H+H2O	3.370e+07	2.000	14000.96
! CH2CO REACTIONS			
!Ref: Petrova and Williams, 2005			
CH2CO+H<=>CH3+CO	1.500e+09	1.430	2688.81
!Ref: Lindstedt et al., 1997; Waly and Williams, 2001			
CH2CO+O<=>T-CH2+CO2	2.000e+13	0.000	2294.46
CH2CO+O<=>HCCO+OH	1.000e+13	0.000	2000.48
CH2CO+CH3<=>C2H5+CO	9.000e+10	0.000	0.00
! HCCO REACTIONS			
!Ref: Frank et al., 1986			
HCCO+H<=>S-CH2+CO	1.500e+14	0.000	0.00
!Ref: Westbrook, 1984			
HCCO+OH<=>HCO+CO+H	2.000e+12	0.000	0.00
!Ref: Frank et al., 1986			
HCCO+O<=>2 CO+H	9.640e+13	0.000	0.00
!Ref: Varatharajan and Williams, 2001			
HCCO+O2<=>2 CO+OH	2.880e+07	1.700	1001.43
HCCO+O2<=>CO2+CO+H	1.400e+07	1.700	1001.43
! C2H FORMATION AND CONSUMPTION			
!Ref: Frenklach et al., 1992; Waly and Williams, 2001			
C2H+OH<=>HCCO+H	2.000e+13	0.000	0.00
C2H+O<=>CO+CH	1.020e+13	0.000	0.00
C2H+O2<=>HCCO+O	6.020e+11	0.000	0.00
C2H+O2<=>CH+CO2	4.500e+15	0.000	25095.60
C2H+O2<=>HCO+CO	2.410e+12	0.000	0.00
! HYDROXYMETHYL (CH2OH) REACTIONS			
!Ref: Li and Williams, 1998			
CH2OH + H = CH2O + H2	3.000E+13		0.00
0.000E+00			
!Ref: Saxena and Williams, work in progress			
CH2OH+H<=>CH3+OH	2.5E+17	-0.93	5126.8
!Ref: Li and Williams, 1998			
CH2OH+OH<=>CH2O+H2O	2.400e+13	0.000	0.00
CH2OH+O2<=>CH2O+HO2	5.000e+12	0.000	0.00
CH2OH+M<=>CH2O+H+M	5.000e+13	0.000	25119.50
H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ AR/ .70/			
CH3O+M<=>CH2OH+M	1.000e+14	0.000	19120.46
H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ AR/ .70/			
CH2CO+OH<=>CH2OH+CO	1.020e+13	0.000	0.00
! METHANOL (CH3OH) REACTIONS			
!Ref: Li and Williams, 1998			
CH3OH+OH<=>CH2OH+H2O	1.440e+06	2.000	-838.91
!Ref: Saxena and Williams, work in progress			
CH3OH+OH<=>CH3O+H2O	4.40e6	2.000	1505.74
!Ref: Jodkowski et al., 1999: RRKM			
CH3OH + H = CH2OH + H2	1353.8	3.2	3490.7
CH3OH + H = CH3O + H2	68.3	3.4	7240
!Ref: Li and Williams, 1998			
CH3OH+O<=>CH2OH+OH	1.000e+13	0.000	4684.51
CH3OH+HO2<=>CH2OH+H2O2	6.200e+12	0.000	19383.37

Anexo E

```

CH3OH+O2<=>CH2OH+HO2          2.000e+13      0.000  44933.08
!Ref: Held et al., 1999; Saxena and Williams, work in progress
CH3OH(+M)<=>CH3+OH(+M)          1.9e16          0      91730

      LOW / 2.95e44      -7.35  95460/
      TROE/ 0.414 279      5459 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ AR/ .70/

! CH2CHO REACTIONS

!Ref: Marinov, 1995
CH2CHO<=>CH2CO+H          1.047e+37      -7.189  44340.34
!Ref: Juan Li, 2004:thesis
CH2CHO+H=CH3+HCO          5.0E+13          0.0      0.0
CH2CHO+H=CH2CO+H2          2.0E+13          0.0      0.0
CH2CHO+O=CH2O+HCO          1.0E+14          0.0      0.0
CH2CHO+OH=CH2CO+H2O          3.0E+13          0.0      0.0
CH2CHO+O2=CH2O+CO+OH          3.0E+10          0.0      0.0
CH2CHO+CH3=C2H5+CO+H          4.9E+14          -0.5      0.0
CH2CHO+HO2=CH2O+HCO+OH          7.0E+12          0.0      0.0
CH2CHO+HO2=CH3CHO+O2          3.0E+12          0.0      0.0
CH2CHO=CH3+CO          1.17E+43          -9.8      43800

! ETHANOL (C2H5OH) SUBMECHANISM

!ACETALDEHYDE (CH3CHO) REACTIONS
!Ref: Juan Li, 2004:thesis
CH3CHO<=>CH3+HCO          7.0E+15          0.0      8.17E+04
CH3CO(+M)<=>CH3+CO(+M)          3.0E+12          0.0      1.67E+04
      LOW / 1.2E+15          0.0      1.25E+04/
H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ AR/ .70/

CH3CHO+OH<=>CH3CO+H2O          3.37E+12 0.0      -6.2E+02
CH3CHO+OH<=>CH2CHO+H2O          3.37E+11 0.0      -6.2E+02
CH3CHO+O<=>CH3CO+OH          1.77E+18 -1.9      2.98E+03
CH3CHO+O<=>CH2CHO+OH          3.72E+13 -0.2      3.56E+03
CH3CHO+H<=>CH3CO+H2          4.66E+13 -0.3      2.99E+03
CH3CHO+H<=>CH2CHO+H2          1.85E+12 0.4      5.36E+03
CH3CHO+CH3<=>CH3CO+CH4          3.9E-07 5.8      2.20E+03
CH3CHO+CH3<=>CH2CHO+CH4          2.45E+01 3.1      5.73E+03
CH3CHO+HO2<=>CH3CO+H2O2          3.60E+19 -2.2      1.40E+04
CH3CHO+HO2<=>CH2CHO+H2O2          2.32E+11 0.4      1.49E+04
CH3CHO+O2<=>CH3CO+HO2          1.0E+14 0.0      4.22E+04

! ETHANOL (C2H5OH) REACTIONS

!Ref: Saxena and Williams, work in progress
C2H5OH(+M)=CH3+CH2OH(+M) 5E15 0.0 82000
      LOW /3E16 0.0 58000/
      TROE/ 0.5 1E-30 1E+30 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ AR/ .70/
C2H5OH(+M)<=>C2H4+H2O(+M) 8E13 0.0 65000
      LOW /1E17 0.0 54000/
      TROE/ 0.5 1E-30 1E+30 /
H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ AR/ .70/
!Ref: Juan Li, 2004:thesis
C2H5OH+OH<=>CH2CH2OH+H2O 1.81E+11 0.4 7.17E+02
C2H5OH+OH<=>CH3CHOH+H2O 3.09E+10 0.5 -3.8E+02
C2H5OH+OH<=>CH3CH2O+H2O 1.05E+10 0.8 7.17E+02
C2H5OH+H<=>CH2CH2OH+H2 1.9E+07 1.8 5.10E+03
C2H5OH+H<=>CH3CHOH+H2 2.58E+07 1.6 2.83E+03
C2H5OH+H<=>CH3CH2O+H2 1.5E+07 1.6 3.04E+03
C2H5OH+O<=>CH2CH2OH+OH 9.41E+07 1.7 5.46E+03
C2H5OH+O<=>CH3CHOH+OH 1.88E+07 1.9 1.82E+03
C2H5OH+O<=>CH3CH2O+OH 1.58E+07 2.0 4.45E+03
C2H5OH+CH3<=>CH2CH2OH+CH4 2.19E+02 3.2 9.62E+03
C2H5OH+CH3<=>CH3CHOH+CH4 7.28E+02 3.0 7.95E+03
C2H5OH+CH3<=>CH3CH2O+CH4 1.45E+02 3.0 7.65E+03
C2H5OH+HO2<=>CH3CHOH+H2O2 8.2E+03 2.5 1.08E+04

```

```

C2H5OH+HO2<=>CH2CH2OH+H2O2      2.43E+04 2.5      1.58E+04
C2H5OH+HO2<=>CH3CH2O+H2O2 3.8E+12 0.0      2.4E+04

! C2H5O REACTIONS
C2H4+OH<=>CH2CH2OH      2.41E+11 0.0      -2.38E+03
C2H5+HO2<=>CH3CH2O+OH      4.0E+13 0.0      0.0
CH3CH2O+M<=>CH3CHO+H+M      5.6E+34      -5.9      2.53E+04
H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ AR/ .70/
CH3CH2O+M<=>CH3+CH2O+M      5.35E+37 -7.0      2.38E+04
H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ AR/ .70/
CH3CH2O+O2<=>CH3CHO+HO2      4.0E+10 0.0      1.1E+03
CH3CH2O+CO<=>C2H5+CO2      4.68E+02 3.2      5.38E+03
CH3CH2O+H<=>CH3+CH2OH      3.0E+13 0.0      0.0
CH3CH2O+H<=>C2H4+H2O      3.0E+13 0.0      0.0
CH3CH2O+OH<=>CH3CHO+H2O      1.0E+13 0.0      0.0
CH3CHOH+O2<=>CH3CHO+HO2      4.82E+13 0.0      5.02E+03
CH3CHOH+O<=>CH3CHO+OH      1.0E+14 0.0      0.0
CH3CHOH+H<=>C2H4+H2O      3.0E+13 0.0      0.0
CH3CHOH+H<=>CH3+CH2OH      3.0E+13 0.0      0.0
CH3CHOH+HO2<=>CH3CHO+OH+OH      4.0E+13 0.0      0.0
CH3CHOH+OH<=>CH3CHO+H2O      5.0E+12 0.0      0.0
CH3CHOH+M<=>CH3CHO+H+M      1.0E+14 0.0      2.5E+04
H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ AR/ .70/

! C3 REACTIONS
!Ref: Davis et al., 1999
C3H4+O<=>C2H4+CO      2.000e+07      1.800      1000.00
!Davis et al. 1 atm propyne reactions
CH3+C2H2<=>C3H4+H      2.560e+09      1.100      13643.88
!Ref: Petrova and Williams, 2005
C3H4+O<=>HCCO+CH3      7.300e+12      0.000      2250.00
! C3H3 rxns added to improve allyl ignition
! San Diego fit of Troe falloff for several values of pressure
!Ref: Petrova and Williams, 2005
C3H3+H(+M)<=>C3H4(+M)      3.000e+13      0.000      0.00
LOW / 9.000e+15      1.000      0.00 /
TROE/ 0.5 1e+30      0.00 /
C3H3+HO2<=>C3H4+O2      2.500e+12      0.000      0.00

! ALLYL REACTIONS

!Ref: Wang, 1997
C3H4+OH<=>C3H3+H2O      5.300e+06      2.000      2000.00
!Ref: Slagle, 1986
C3H3+O2<=>CH2CO+HCO      3.000e+10      0.000      2868.07

! C3H5 REACTIONS
! San Diego fit of Troe falloff for several values of pressure
!Ref: Petrova and Williams, 2005
C3H4+H(+M)<=>C3H5(+M)      4.000e+13      0.000      0.00
LOW / 3.000e+24      -2.000      0.00 /
TROE/ 0.8 1e+30      0.00 /
!Ref: Tsang, 1991
C3H5+H<=>C3H4+H2      1.800e+13      0.000      0.00
!Ref: Bozelli and Dean, 1993
C3H5+O2<=>C3H4+HO2      4.990e+15      -1.400      22428.06
!Ref: Petrova and Williams, 2005
C3H5+CH3<=>C3H4+CH4      3.000e+12      -0.320      -130.98
! San Diego fit of Troe falloff for several values of pressure
C2H2+CH3(+M)<=>C3H5(+M)      6.000e+08      0.000      0.00
LOW / 2.000e+09      1.000      0.00 /
TROE/ 0.5 1e+30      0.00 /
C3H5+OH<=>C3H4+H2O      6.000e+12      0.000      0.00
!Reactions added in DE, after C3H4 thermdata was changed to davis's ac3H4
!Ref: Wang, 1997
C3H3+HCO<=>C3H4+CO      2.500e+13      0.000      0.00
!Ref: Davis et al., 1999
C3H3+HO2<=>OH+CO+C2H3      8.000e+11      0.000      0.00

```

Anexo E

```

!Ref: Wang, 2001
C3H4+O2<=>CH3+HCO+CO          4.000e+14    0.000  41826.00

! PROPENE (C3H6) REACTIONS
!Ref: Tsang, 1991
C3H6+O<=>C2H5+HCO          3.500e+07    1.650  -972.75
C3H6+OH<=>C3H5+H2O          3.100e+06    2.000  -298.28
C3H6+O<=>CH2CO+CH3+H        1.200e+08    1.650   327.44
C3H6+H<=>C3H5+H2           1.700e+05    2.500  2492.83
!Ref: Davis et al., 1999
C3H5+H(+M)<=>C3H6(+M)        2.000e+14    0.000    0.00
    LOW / 1.330e+60 -12.000  5967.97 /
    TROE/ 0.02 1097 1097 6860 /
AR/0.70/ H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/
!Ref: Baulch et al., 1992
C3H5+HO2<=>C3H6+O2          2.660e+12    0.000    0.00
! the rate from Baulch has been modified in San Diego Mechanism
C3H5+HO2<=>OH+C2H3+CH2O      3.000e+12    0.000    0.00
!Ref: Davis et al., 1999
C2H3+CH3(+M)<=>C3H6(+M)      2.500e+13    0.000    0.00
    LOW / 4.270e+58 -11.940  9770.55 /
    TROE/ 0.175 1341 6e+04 1.014e+04 /
AR/0.70/ H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/
C3H6+H<=>C2H4+CH3            1.600e+22   -2.390  11185.47
CH3+C2H3<=>C3H5+H            1.500e+24   -2.830  18618.55

! PROPANE (C3H8) REACTIONS

!Ref: Baulch et al., 1994
C3H8(+M)<=>CH3+C2H5(+M)       1.100e+17    0.000  84392.93
    LOW / 7.830e+18 0.000  64978.49 /
    TROE/ 0.76 1946.00 38.00 /
!Ref: Varatharajan and Williams, 2000; Davis et al., 1999; Tsang, 1988
C3H8+O2<=>I-C3H7+HO2          4.000e+13    0.000  47500.00
C3H8+O2<=>N-C3H7+HO2          4.000e+13    0.000  50932.12
C3H8+H<=>I-C3H7+H2            1.300e+06    2.400   4471.08
!Ref: Tsang, 1988; Marinov, 1996
C3H8+H<=>N-C3H7+H2            1.330e+06    2.540   6761.47
!Ref: Tsang, 1988; Davis et al., 1999
C3H8+O<=>I-C3H7+OH            4.760e+04    2.710   2107.31
C3H8+O<=>N-C3H7+OH            1.900e+05    2.680   3718.45
!Ref: Davis et al., 1999
C3H8+OH<=>N-C3H7+H2O          1.400e+03    2.660   527.25
C3H8+OH<=>I-C3H7+H2O          2.700e+04    2.390   393.16
!Ref: Tsang, 1988; Marinov, 1996; Davis et al., 1999
C3H8+HO2<=>I-C3H7+H2O2        9.640e+03    2.600  13917.30
C3H8+HO2<=>N-C3H7+H2O2        4.760e+04    2.550  16491.40

! I-C3H7 REACTIONS

!Ref: Tsang, 1988; Qin, 2000:thesis
I-C3H7+C3H8<=>N-C3H7+C3H8      8.400e-03    4.200   8675.91
!Ref: Davis et al., 1999
C3H6+H(+M)<=>I-C3H7(+M)       1.330e+13    0.000   1560.71
    LOW / 8.700e+42 -7.500  4732.31 /
    TROE/ 1 1000 645.4 6844 /
AR/0.70/ H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/
!Ref: Tsang, 1988; Davis et al., 1999
I-C3H7+O2<=>C3H6+HO2          1.300e+11    0.000    0.00
N-C3H7(+M)<=>CH3+C2H4(+M)      1.230e+13   -0.100  30210.33
    LOW / 5.490e+49 -10.000  35779.16 /
    TROE/ -1.17 251 1e-15 1185 /
!Ref: Davis et al., 1999
! REVERSE
H+C3H6(+M)<=>N-C3H7(+M)       1.330e+13    0.000   3260.04
    LOW / 6.260e+38 -6.660  7000.48 /
    TROE/ 1 1000 1310 4.81e+04 /
AR/0.70/ H2/2.00/ H2O/6.00/ CO/1.50/ CO2/2.00/ CH4/2.00/ C2H6/3.00/
!Ref: Tsang, 1988; Davis et al., 1999

```

N-C3H7+O2<=>C3H6+HO2	9.000e+10	0.000	0.00
O+N2<=>NO+N	1.470e+13	0.300	75286.81
N+O2<=>NO+O	6.400e+09	1.000	6285.85
N+OH<=>NO+H	3.800e+13	0.000	0.00
N2+CH<=>HCN+N	4.400e+12	0.000	21988.53
HCN+O<=>NCO+H	1.400e+06	2.100	6118.55
NCO+M<=>N+CO+M	3.100e+16	-0.500	48040.15
N2/1.50/ O2/1.50/ H2O/18.60/			
NCO+H<=>CO+NH	5.000e+13	0.000	0.00
NCO+O<=>NO+CO	4.700e+13	0.000	0.00
NCO+H2<=>HNCO+H	7.600e+02	3.000	3991.40
HCCO+NO<=>HNCO+CO	2.000e+13	0.000	0.00
HNCO+M<=>NH+CO+M	1.100e+16	0.000	86042.07
N2/1.50/ O2/1.50/ H2O/18.60/			
HNCO+H<=>NH2+CO	2.200e+07	1.700	3800.19
HNCO+O<=>NCO+OH	2.200e+06	2.110	11448.37
HNCO+O<=>NH+CO2	9.600e+07	1.410	8532.50
HNCO+OH<=>NCO+H2O	6.400e+05	2.000	2557.36
CN+H2<=>HCN+H	3.600e+08	1.550	3011.47
CN+H2O<=>HCN+OH	7.800e+12	0.000	7456.98
CN+OH<=>NCO+H	4.200e+13	0.000	0.00
CN+O2<=>NCO+O	7.200e+12	0.000	-418.26
NH+H<=>N+H2	1.000e+13	0.000	0.00
NH+O<=>NO+H	9.200e+13	0.000	0.00
NH+OH<=>HNO+H	4.000e+13	0.000	0.00
NH+OH<=>N+H2O	5.000e+11	0.500	2000.48
NH+O2<=>HNO+O	4.600e+05	2.000	6500.96
NH+NO<=>N2O+H	3.200e+14	-0.450	0.00
NH+NO<=>N2+OH	2.200e+13	-0.230	0.00
NH2+H<=>NH+H2	4.000e+13	0.000	3652.01
NH2+O<=>HNO+H	9.900e+14	-0.500	0.00
NH2+OH<=>NH+H2O	4.000e+06	2.000	1001.43
NH2+NO<=>N2+H2O	2.000e+20	-2.600	924.95
NH2+NO<=>N2H+OH	9.300e+11	0.000	0.00
NH3+M<=>NH2+H+M	2.200e+16	0.000	93451.24
NH3+H<=>NH2+H2	6.400e+05	2.390	10181.64
NH3+O<=>NH2+OH	9.400e+06	1.940	6465.11
NH3+OH<=>NH2+H2O	2.040e+06	2.040	566.44
N2H<=>N2+H	1.000e+08	0.000	0.00
N2H+H<=>N2+H2	1.000e+14	0.000	0.00
N2H+O<=>N2O+H	1.000e+14	0.000	0.00
N2H+OH<=>N2+H2O	5.000e+13	0.000	0.00
HNO+M<=>H+NO+M	1.500e+16	0.000	48757.17
N2/2.00/ O2/2.00/ H2/2.00/ H2O/10.00/			
HNO+H<=>NO+H2	4.400e+11	0.720	650.10
HNO+OH<=>NO+H2O	3.600e+13	0.000	0.00
NO+CH3<=>HCN+H2O	8.300e+11	0.000	16085.09
NO+T-CH2<=>HNCO+H	2.900e+12	0.000	-597.51
NO+CH<=>HCN+O	1.100e+14	0.000	0.00
N2O(+M)<=>N2+O(+M)	8.000e+11	0.000	62619.50
LOW / 2.000e+14 0.000 56644.36 /			
N2O+H<=>N2+OH	2.230e+14	0.000	16754.30
N2O+O<=>2 NO	2.900e+13	0.000	23159.66
N2O+OH<=>N2+HO2	2.000e+12	0.000	10000.00
NO2+M<=>NO+O+M	1.000e+16	0.000	65965.58
NO+HO2<=>NO2+OH	2.100e+12	0.000	-480.40
NO2+H<=>NO+OH	3.500e+14	0.000	1500.96
NO2+O<=>NO+O2	1.000e+13	0.000	599.90
END			

Mecanismo ROM

```

! C. Romero (1998), Fuel 77, 669-675
ELEMENTS
H O C N AR
END

SPECIES
C CH CH2 CH2O CH3 CH4 CN CO CO2 H H2 H2O HCN HCO HNO HO2 N N2 N2O NCO NH NO
NO2 O O2 OH AR
END

REACTIONS
CH4+OH=CH3+H2O          3.5E3      3.1      2000.
CH3+O=CH2O+H            6.8E13     0.0       0.
CH2O+OH=HCO+H2O         3.4E9      1.2     -447.
HCO+M=CO+H+M            1.6E14     0.0    14700.
CO+OH=CO2+H              1.5E7      1.3      760.
CH3+OH=CH2+H2O           1.5E13     0.0    5000. ! CF65,177
CH2+OH=CH+H2O            4.5E13     0.0    3000.
CH+O2=HCO+O              3.3E13     0.0       0.
CH+H=C+H2                1.5E14     0.0       0.
C+OH=CO+H                5.E13      0.0       0.
H+O2=O+OH                5.1E16    -0.8    16510.
H2+O=H+OH                1.8E10     1.0     8830.
H2+OH=H2O+H              1.2E9      1.3     3630.
H+OH+M=H2O+M            7.50E23    -2.6       0.
HO2+OH=H2O+O2            5.E13      0.0     1000.
H+O2+M=HO2+M            2.1E18    -1.0       0.
CH+N2=HCN+N              4.2E12     0.0    20400.
HCN+O=NCO+H              1.4E4      2.6     4980.
HCN+OH=CN+H2O            1.5E13     0.0    10929.
CN+OH=NCO+H              6.E13      0.0       0.
NCO+OH=NO+CO+H           1.E13      0.0       0.
NCO+H=NH+CO              5.E13      0.0       0.
NH+OH=N+H2O              5.E11      0.5     2000.
NH+OH=HNO+H              2.E13      0.0       0.
HNO+OH=NO+H2O            3.6E13     0.0       0.
HNO+M=H+NO+M            1.5E16     0.0    48680.
N+NO=N2+O                3.3E12     0.3       0.
N+O2=NO+O                6.4E9      1.0     6280.
N+OH=NO+H                3.8E13     0.0       0.
NCO+NO=N2O+CO            1.E13      0.0     -390.
N2O+M=N2+O+M            1.6E14     0.0    26020.
NO+HO2=NO2+OH            2.1E12     0.0     -480.
NO2+M=NO+O+M            1.1E16     0.0    66000.
NO2+H=NO+OH              3.5E14     0.      1500.
N2O+H=N2+OH              7.6E13     0.    15200.
CH+NO=HCN+O              1.1E14     0.       0.
C+NO=CN+O                6.6E13     0.       0.
END

```

Mecanismo POA

```

! pedroa, 2007
! 34 species
! 46 reactions

ELEMENTS
H O C N AR
END

SPECIES
CH4 H2 O2 HCN NH3 C CH CH2 CH2O CH3 C2H6 C2H5 C2H4 C2H3 C2H2 CN CO

```


CO2	H	H2O	HCO	HNO	HO2	N	N2	N2O	NCO	NH	NO	NO2	O	NH2	OH	AR
END																
REACTIONS																
CH4	+	OH	=	CH3	+	H2O					1.00E+08		1.60		3120.	
CH3	+	O	=	CH2O	+	H					8.43E+13		0.00		0.	
CH2O	+	OH	=	HCO	+	H2O					3.43E+09		1.18		-447.	
HCO	+	M	=	CO	+	H	+	M			1.86E+17		-1.00		17000.	
CO	+	OH	=	CO2	+	H					4.40E+06		1.50		-740.	
CH3	+	CH3	+	M	=	C2H6	+	M			2.10E+16		-0.97		620.	
H2/2.0/ CO/2.0/ CO2/3.0/ H2O/5.0/																
C2H6	+	H	=	C2H5	+	H2					5.40E+02		3.50		5210.	
C2H4	+	H	+	M	=	C2H5	+	M			2.21E+13		0.00		2066.	
H2/2.0/ CO/2.0/ CO2/3.0/ H2O/5.0/																
C2H4	+	OH	=	C2H3	+	H2O					5.53E+05		2.31		2962.	
C2H3	+	M	=	C2H2	+	H	+	M			1.51E+14		0.10		32700.	
C2H2	+	O	=	CH2	+	CO					1.60E+14		0.00		9900.	
CH2	+	OH	=	CH	+	H2O					1.13E+07		2.00		3000.	
CH	+	O2	=	HCO	+	O					3.30E+13		0.00		0.	
CH	+	H	=	C	+	H2					1.50E+14		0.00		0.	
C	+	OH	=	CO	+	H					5.00E+13		0.00		0.	
H	+	O2	=	O	+	OH					3.52E+16		-0.70		17060.	
H2	+	O	=	H	+	OH					5.06E+04		2.67		6290.	
H2	+	OH	=	H2O	+	H					2.10E+08		1.52		3450.	
H	+	OH	+	M	=	H2O	+	M			2.21E+22		-2.00		0.	
H2O/20.0/																
HO2	+	OH	=	H2O	+	O2					2.89E+13		0.00		-500.	
H	+	O2	+	M	=	HO2	+	M			3.50E+16		-0.41		-1120.	
H2/3.3/ CO/2.0/ CO2/5.0/ H2O/21.0/ O2/0.0/ N2/0.0/																
CH	+	N2	=	HCN	+	N					4.40E+12		0.00		21900.	
HCN	+	O	=	NCO	+	H					1.38E+04		2.64		4980.	
HCN	+	OH	=	CN	+	H2O					1.45E+13		0.00		10929.	
CN	+	OH	=	NCO	+	H					4.00E+13		0.00		0.	
NCO	+	OH	=	NO	+	CO	+	H			1.00E+13		0.00		0.	
NCO	+	H	=	NH	+	CO					5.00E+13		0.00		0.	
NH	+	OH	=	N	+	H2O					5.00E+11		0.50		2000.	
NH	+	OH	=	HNO	+	H					2.00E+13		0.00		0.	
HNO	+	OH	=	NO	+	H2O					1.30E+07		1.88		-955.	
HNO	+	M	=	H	+	NO	+	M			1.50E+16		0.00		48680.	
H2/2.0/ N2/2.0/ O2/2.0/ H2O/6.0/																
N	+	NO	=	N2	+	O					3.30E+12		0.30		0.	
N	+	O2	=	NO	+	O					6.40E+09		1.00		6275.	
N	+	OH	=	NO	+	H					3.80E+13		0.00		0.	
NCO	+	NO	=	N2O	+	CO					6.20E+17		-1.73		762.	
N2O	+	M	=	N2	+	O	+	M			4.00E+14		0.00		56100.	
H2/2.0/ CO/2.0/ CO2/3.0/ H2O/5.0/																
NO	+	HO2	=	NO2	+	OH					2.10E+12		0.00		-480.	
NO2	+	M	=	NO	+	O	+	M			1.10E+16		0.00		66000.	
NO2	+	H	=	NO	+	OH					1.32E+14		0.00		360.	
N2O	+	H	=	N2	+	OH					3.87E+14		0.00		18880.	
CH	+	NO	=	HCN	+	O					1.10E+14		0.00		0.	
C	+	NO	=	CN	+	O					1.90E+13		0.00		0.	
NH3	+	H	=	NH2	+	H2					6.38E+05		2.39		10171.00.	
NH3	+	OH	=	NH2	+	H2O					2.04E+06		2.04		566.00.	
NH2	+	H	=	NH	+	H2					4.00E+13		0.00		3650.00.	
NH2	+	OH	=	NH	+	H2O					4.00E+06		2.00		1000.00.	
END																

Anexo F

Esforço computacional

O tempo necessário para gerar a malha do domínio computacional com geometrias complexas e a obtenção de soluções numéricas para escoamentos com física complexa têm, tradicionalmente, sido o factor limitante das aplicações de CFD (Kremenetsky *et al.*, 2001). Desta forma, as técnicas de criação de malhas não-estruturadas e os algoritmos paralelos têm sido os instrumentos indispensáveis para que os problemas numéricos tenham custos computacionais aceitáveis. Segundo os mesmos investigadores, a disponibilização destes algoritmos em pacotes comerciais tem vindo a aumentar nos últimos anos e o desempenho em modo paralelo tornou-se um factor preponderante na selecção desses pacotes de aplicações.

Considerando que um escoamento isotérmico sem reactividade calcula 6 equações por unidade do volume de controle e por iteração (conservação da massa, conservação da quantidade de movimento em três direcções e cálculo da turbulência – 2 equações na utilização do modelo $k-\epsilon$) e que num escoamento reactivo são calculadas, para além da 6 equações já mencionadas, a equação de energia e as 46 reacções químicas que constam do modelo proposto, obtêm-se mais de 50 equações por volume finito. Desta forma, num caso com 32.482 células, são calculadas mais de 1.700.000 equações em cada iteração.

O objectivo principal de correr o Fluent em paralelo é reduzir o tempo de obtenção de uma solução, através da utilização de múltiplos processadores. Segundo Collier (2003), existem duas formas de correr o Fluent em paralelo em ambiente Windows: a utilização de múltiplos processadores na mesma máquina e a utilização de diversas máquinas em conjunto (*cluster*). A diferença verifica-se na forma como a memória do sistema computacional é acedida. Desta forma, pode-se definir a memória como partilhada ou distribuída.

Um processamento paralelo através de memória partilhada implica que os processadores se encontram, fisicamente, na mesma máquina e a comunicação entre os processadores é gerida localmente; no entanto, um processo paralelo com memória distribuída ocorre em várias máquinas e a comunicação entre processadores é efectuada através de uma interface de passagem de mensagem (MPI). Neste caso, cada processador acede à sua memória privada. As

Figuras F.1a e F.1b mostram, esquematicamente, a diferença entre memória partilhada e memória distribuída.

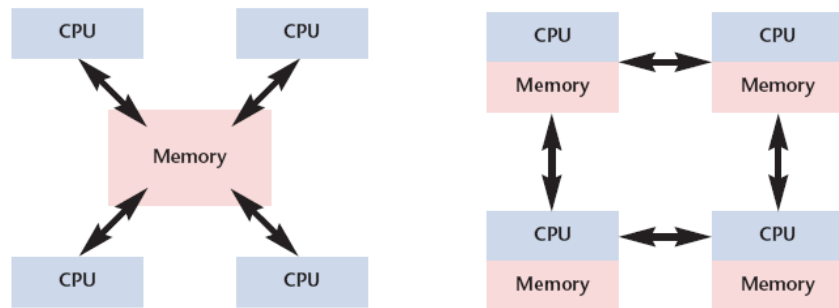


Figura F.1a e F.1b: Diferenças entre processamento paralelo, respectivamente, com memória partilhada e memória distribuída (Collier, 2003).

Apesar de, idealmente, o processamento paralelo apresentar um desempenho melhorado em relação ao processamento sequencial, o desempenho paralelo pode apresentar resultados insatisfatórios devido à falta de mapeamento específico para a arquitetura utilizada. Devido à existência de bastantes arquiteturas, normas e protocolos a computação paralela necessita de uma configuração criteriosa das várias aplicações para assegurar na plenitude as vantagens dos recursos utilizados.

A paralelização do Fluent é baseada na interface de passagem explícita de mensagens (MPI), que utiliza para troca de informações da fronteira entre as diversas partições do caso. O tamanho das mensagens MPI diminui para malhas esparsas fazendo com que o custo (latência) de inicialização da mensagem seja superior ao da transmissão do conteúdo (largura de banda). Desta forma, ao contrário dos algoritmos clássicos onde a largura de banda da implementação MPI é crítica para o aumento da capacidade de processamento, este aumento no Fluent depende, principalmente, da latência da implementação MPI. A única forma de reduzir a latência total e, consequentemente, a comunicação é modificar a aplicação de MPI de forma a adaptá-la à arquitetura do sistema computacional, o que se encontrava fora do âmbito deste trabalho.

Curtis (2003) define como parâmetros para a medição da eficiência computacional:

- a) o número de equações;
- b) o número de iterações necessário para obtenção da solução do sistema não-linear de equações; e

c) o custo computacional por iteração.

O desempenho do processamento paralelo, denominado *speedup* (Schaefer *et al.*, 2004), permite diminuir o custo computacional mencionado por Curtil (2003).

Segundo Schaefer *et al.* (2004), o número de processadores e tempo de processamento de uma simulação são variáveis independentes enquanto a aceleração computacional (*speedup*) é calculada como variável dependente, definida pela razão entre os tempos para obtenção de uma solução em processamento consecutivo e em processamento paralelo.

O estudo relativo ao desempenho do processamento disponível para a execução deste trabalho verificou-se indispensável considerando os tempos necessários para obtenção de uma solução numérica (Quadro F.1). O estudo consistiu no controle do tempo necessário para efectuar 100 iterações de um caso que apresenta um domínio constituído por 32.486 volumes finitos tetraédricos, que representa um volume de controlo com 300 mm de altura e 180 mm de diâmetro.

No Quadro F.1 apresentam-se os resultados do estudo e propõe-se um rendimento de paralelização definido como a razão entre o *speedup* e o número de processadores. As características dos recursos computacionais disponíveis encontram-se descritos no Quadro F.2.

Quadro F.1: Desempenho paralelo dos recursos computacionais disponíveis.

Processamento (memória)	Processos	Nós	Tempo [s]	<i>Speedup</i>	Rendimento [%]
Série	1	ENERG035	824	1,00	100,0
Paralelo (partilhada)	2	ENERG035:2	690	1,19	59,7
Paralelo (partilhada)	2	ENERG045:2	275	3,00	149,8
Paralelo (partilhada)	4	ENERG045:4	157	5,25	131,2
Paralelo (distribuída)	8	ENERG045:4 ENERG200:4	134	6,15	76,9
Paralelo (distribuída)	4	ENERG035:2 ENERG040:2 ENERG045:4	461	1,79	44,7
Paralelo (distribuída)	12	ENERG200:4 ENERG035:2 ENERG040:2	228	3,61	30,1

Quadro F.2: Características dos recursos computacionais.

Nome	Processador	Memória	Placa de rede
ENERG035	P4HT 3.0GHz	4*512 MB	100 Mbps
	L2 = 512 KB	400 MHz	
ENERG040	P4E 3.0GHz	2*512 MB	100 Mbps
	L2 = 1 MB	400 MHz	
ENERG045	C2Quad 2.4 GHz	2*1 GB	100 Mbps
	L2 = 4 MB	667 MHz	
ENERG200	C2Quad 2.4 GHz	2*1 GB	100 Mbps
	L2 = 4 MB	667 MHz	

Com base no Quadro F.1 podem-se tecer algumas considerações:

- Os rendimentos acima de 100% representam casos em que o servidor da aplicação não foi utilizado no processamento e foi utilizada memória partilhada.
- Os tempos de latência relativos ao processamento paralelo com memória distribuída são tão elevados que é desaconselhado este tipo de processamento paralelo.
- O pior rendimento é atribuído ao caso com maior número de processadores, o que justifica o problema da memória distribuída.

Em conclusão, a configuração mais rápida não compensa os recursos gastos, de forma que será mais eficiente a utilização do ENERG045 e do ENERG200 em processamento paralelo com memória partilhada, ou seja, cada um a resolver simultaneamente, o seu caso.