

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Depto. de Físico-Química



Tese de Doutorado

**MAPEAMENTO DE RADICAIS EXCITADOS E CINÉTICA
DE REAÇÃO PARA CHAMAS DE ETANOL**

Autor - Leandro Henrique Benvenutti

Orientador - Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

Novembro de 1999



UNIDADE	<u>10</u>
N.º CHAMADA:	<u>TIUNICAMP</u>
	<u>B447m</u>
V.	Ex.
TOMBO BC/	<u>40396</u>
PROC.	<u>278/2000</u>
C	☐
D	☒
PREÇO	<u>R\$ 11,00</u>
DATA	<u>16-02-00</u>
N.º CPD	

CM-00138025-5

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

B447m

Benvenutti, Leandro Henrique

Mapeamento de radicais excitados e cinética de reação para
chamas de etanol / Leandro Henrique Benvenutti. -- Campinas,
SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Celso Aparecido Bertran.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Química.

1. Etanol. 2. Combustão. 3. Quimiluminescência. 4. Cinética.
I. Bertran, Celso Aparecido. II. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Química. III. Título.

RESUMO

Mapeamento de Radicais Excitados e Cinética de Reação para Chamas de Etanol

Autor: Leandro Henrique Benvenutti

Orientador: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

Palavras chave: etanol, combustão, quimiluminescência, cinética, simulação, explosão.

Os principais objetivos deste trabalho foram o mapeamento da distribuição espacial das seguintes espécies no estado eletrônico excitado: OH^* , HCO^* , CH_2O^* , CH^* e C_2^* , bem como o estudo da cinética de combustão para chamas explosivas de vapor de etanol e oxigênio.

Para mapear as espécies excitadas na chama foi construído um sistema experimental com uma câmara de combustão em formato tubular, que possibilitou a obtenção de misturas gasosas com controle das pressões parciais dos gases e temperatura inicial, sem que ocorresse influência da atmosfera externa durante a realização das explosões. O sistema possibilitou a elaboração dos mapas de distribuição espacial das espécies estudadas a partir da determinação do comportamento temporal da luz emitida pelas chamas em diversos comprimentos de onda.

Além do mapeamento das espécies quimiluminescentes na chama, foi realizado um estudo da influência da dinâmica de propagação da frente de chama no processo de combustão no interior do sistema. Verificou-se que a chama, ao se propagar pelo tubo, apresenta duas regiões distintas de emissão quimiluminescente, o que caracteriza duas zonas de reação distintas.

Foi realizada também a simulação computacional da cinética de combustão do etanol, tendo como objetivo a reprodução do comportamento temporal das emissões quimiluminescentes da combustão, o que possibilitou a proposição de um mecanismo cinético constituído por 42 espécies e 134 reações.

A partir do modelo proposto foi possível explicar as variações nas eficiências de formação dos radicais, que foram observadas experimentalmente, em função das diferentes composições das misturas estudadas.

ABSTRACT

Excited Radical Mapping and Chemical Kinetics for Ethanol Flames

Author: Leandro Henrique Benvenuti

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran

Key Words: ethanol, combustion, quimiluminescence, kinetics, simulation, explosion.

The main targets of this work were to obtain the spatial distribution maps of the OH^* , HCO^* , CH_2O^* , CH^* and C_2^* species and to study their combustion kinetics, in explosion flames of ethanol vapor and oxygen mixtures. With the purpose of mapping out the excited species in the flame, an experimental system with a tubular combustion chamber was built. This system made it possible to obtain gaseous mixtures with control of the partial pressures of the gases and their initial temperature, without the external atmosphere influence. Using this system the determination of the temporal behavior of the light emitted by the flame at selected wavelengths was possible.

The influence of the flame front propagation dynamics over the combustion process was also studied. It was shown that during the propagation of the flame through the tubular chamber, there are two distinct regions of luminescent emission related to two reaction zones.

A computational kinetic modeling of the ethanol combustion was carried out. The aim of this study was to reproduce the measured temporal quimiluminescent profiles of the flames. This feature made possible the proposition of a kinetic model composed by 42 species and 134 reactions.

From the kinetic model it was possible to explain the experimentally observed variations of the radical production efficiencies with variations on the composition of the mixtures.

CURRÍCULO

FORMAÇÃO SUPERIOR

→ Pós-Graduação

Mestrado concluído em agosto de 1995.

Título: Construção de Sistema para Mapeamento Resolvido no Tempo da Emissão de Chamas Explosivas. Estudo da Mistura Vapor de Etanol e Oxigênio.

Orientação: Prof. Dr. Celso Aparecido Bertran.

UNICAMP, Instituto de Química - Departamento de Físico-Química.

⇒ Graduação

Curso superior em Química na modalidade Bacharelado.

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas

Conclusão: Julho de 1993.

PUBLICAÇÃO INTERNACIONAL

Bertran C.A.*, Marques C.S.T. and Benvenutti L.H.,
"Mapping of Luminescent Species in a Flame Front",
Combustion Science and Technology, **139**, 1-13 (1998).

TRABALHO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO

Benvenutti, L.H.; Marques, C.S.T. and Bertran, C.A.*,
"Soot formation in the C_2H_2/O_2 combustion in a closed chamber",
Submetido para *Chemical Communications*.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSO INTERNACIONAL / TRABALHOS APRESENTADOS

27th International Symposium on Combustion / The Combustion Institute
2 a 7 de agosto de 1998, University of Colorado at Boulder, Colorado, EUA.
Trabalhos apresentados na forma de painéis.

"Chemiluminescence from Ethanol Vapour / Oxygen Flames"

Bertran, C.A., Marques, C.S.T. and Benvenutti, L.H.

"Excited Radicals from Acetylene / Oxygen Combustion in a Closed Chamber"

Bertran, C.A., Marques, C.S.T. and Benvenutti, L.H.

EXPERIÊNCIAS COM ENSINO

Participação no projeto **Inovações no Ensino Básico** (convênio Secretaria de Educação do estado de São Paulo / Unicamp) subprojeto **Capacitação de Escolas e Professores P-III para uso de Laboratório no Ensino de Química**.

Período: Janeiro a julho de 1997.

Auxiliar didático do curso de química geral.

Período: primeiro semestre de 1996.

Auxiliar didático do curso de espectroscopia.

Períodos: primeiro e segundo semestres de 1995.

Correção de vestibular.

Participação nos vestibulares da UNICAMP nos anos de 1996 e 1998 na qualidade de corretor das provas de Química

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS E ENCONTROS NACIONAIS

"Cinética e Simulação para a Combustão de Acetileno/O₂ e de Etanol/O₂ Produzida em Câmara fechada"

22ª Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

25 a 28 de maio de 1999, Poços de Caldas - MG

"Cinética dos processos Químicos na Região da Frente da Chama, em Misturas Explosivas de Vapor de Etanol / Oxigênio"

19ª Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

27 a 30 de Maio de 1996, Poços de Caldas - MG.

"Mapeamento de Radicais em chamas Explosivas de Vapor de Etanol e Oxigênio, em Função do Tempo"

18ª Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

30 de Maio a 2 de Junho de 1995, Caxambu - MG.

"Construção de um Sistema Metálico para Análise de Chamas Explosivas"

17ª Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

24 a 27 de Maio de 1994, Caxambu - MG.

"Emissão de Luz, Resolvida no Tempo, de Chamas Explosivas em Misturas de Vapor de Etanol/O₂"

16ª Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

25 a 29 de Maio de 1993, Caxambu - MG.

Agradecimentos

Um projeto tão longo quanto este sempre requer a colaboração de inúmeras pessoas, por isso agradeço a todos que, direta ou indiretamente, possibilitaram que o mesmo se tornasse viável. Especialmente agradeço ao professor Bertran por sua paciência, apoio e ótimas idéias; à Carla pelas sugestões e ótima convivência no laboratório; aos amigos e familiares que sempre deram seu apoio e incentivo e à Patrícia que esteve ao meu lado o tempo todo.

Agradeço também à professora Graciela pelo auxílio na utilização do pacote KINAL e ao professor Turányi pela permissão de uso do pacote, ao Instituto de Química da Unicamp pela estrutura colocada à disposição e à CAPES pelo suporte financeiro.

*Aos meus amados pais Nestor e Odila,
grandes amigos e irmãos Daniela e Fabiano
e à minha doce namorada Patrícia,
dedico esta Tese.*

ÍNDICE

Pág.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1

1.1- Histórico do Estudo de Chamas

2

1.2- Estrutura e Classificação das Chamas

3

1.3- Cinética de Chamas

9

1.4- Métodos para o Estudo de Chamas

11

OBJETIVOS

15

CAPÍTULO 2 - PARTE EXPERIMENTAL

16

2.1- Construção do Sistema Experimental

17

2.2- Procedimento para Obtenção das Medidas de Emissão de Chamas

22

2.3- Planejamento Experimental

23

2.4- Tratamento Estatístico Aplicado às Medidas Experimentais

25

2.5- Fatores de Correção da Intensidade Luminosa das Chamas

28

2.6- Medidas Experimentais Realizadas

30

2.6.1- Mapeamento das Chamas com o Sistema de Referência

30

2.6.2- Estudo dos Fatores Dinâmicos Relativos à Propagação das Chamas
no Tubo

30

2.6.2.1- Modificação Número 1

31

2.6.2.2- Modificação Número 2

31

2.6.2.3- Modificação Número 3

31

2.6.2.4- Modificação Número 4

32

2.6.2.5- Modificação Número 5

32

2.6.3- Medidas Experimentais de Emissão para Validação do Modelo
Computacional

33

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1- Dinâmica de Propagação das Chamas	36
3.1.1- Velocidade da Frente de Chama	36
3.1.2- Estrutura da Frente de Chama	38
3.2- Quimiluminescência das Chamas	46
3.2.1- Correlação entre a Intensidade de Emissão e a Taxa de Formação das Espécies Excitadas	46
3.2.2- Mapeamento de Espécies Excitadas nas Chamas	48
3.2.2.1- Superfícies	48
3.2.2.2- Curvas de Nível	50
3.2.3- Análise dos Resultados	54
3.2.3.1- Considerações Gerais	54
3.2.3.2- Análise da Distribuição das Espécies Excitadas nas Chamas	57
3.2.3.3- Estudo da Eficiência de Formação dos Radicais nas Chamas	58
 CAPÍTULO 4 - SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA CINÉTICA DE COMBUSTÃO	 63
4.1- Introdução : Apresentação do Problema	64
4.2- Pacote Computacional (Pacote KINAL)	66
4.2.1- DIFF: Solução de Equações Diferenciais Ordinárias (ODEs)	66
4.2.2- ROPA: Análise das Velocidades de Produção e Consumo	67
4.3- Modelo Computacional e Condições de Simulação	68
4.4- Validação do Modelo	70
4.5- Simulação Computacional	72
4.5.1- Testes Iniciais e Redução do Modelo	72
4.5.2- Adequação e Segunda Redução do Modelo	76
4.5.3- Exemplificação da Metodologia Usada no Ajuste do Modelo	78
4.5.4- Análise de Aspectos Relevantes do Modelo	82
4.5.5- Apresentação dos Resultados e Comparação com os Experimentos	86
4.5.5.1- Radical OH*	89

4.5.5.2- Radical C ₂ *	91
4.5.5.3- Radical HCO*	92
4.5.5.4- CH ₂ O*	94
4.5.5.5- Radical CH*	96
4.5.6- Avaliação dos Resultados da Simulação	98
4.6- Correlação entre Resultados da Simulação e do Sistema de Referência	99
CONCLUSÕES	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
ANEXO 1 - Comparações entre os resultados do sistema padrão com aqueles obtidos após a primeira modificação do sistema	114
ANEXO 2 - Resultados obtidos com análises de GC-MS de misturas de vapor de etanol/O ₂ queimadas e não queimadas	119
ANEXO 3 - Tabelas Contendo Reações Utilizadas na Simulação Computacional	132

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Histórico do Estudo de Chamas^[1]

O histórico do estudo de chamas é tão antigo quanto a própria espectroscopia, muitas vezes confundindo-se com esta ciência. Estudos qualitativos de luz emitida por chamas estão, de fato, entre as primeiras observações espectroscópicas relatadas. O primeiro registro do espectro de emissão da chama de uma vela foi feito em 1857 por *Swan*, e as primeiras observações de espectros de metais incandescentes em chamas foram feitas em Heidelberg por *Bunsen e Kirchhoff* por volta de 1860.

O que mais chama a atenção para as reações de combustão e que tem encantado o homem desde o tempo das cavernas é a ocorrência de uma chama visível, consequência da luz produzida pelo decaimento radiativo de espécies químicas que são formadas num estado eletrônico excitado. Assim, é natural esperar que investigações relacionadas à luz emitida representem uma importante parte dos estudos de processos de combustão.

Cada chama tem um espectro característico, portanto até mesmo estudos puramente empíricos de espectros de chamas, ou seja, sem a identificação das banda de emissão, podem ser úteis na distinção entre diferentes chamas e diferentes condições de queima.

Apesar da potencialidade dos estudos empíricos dos espectros de chamas estes não poderiam produzir um grande avanço no conhecimento dos processos fundamentais da combustão. Apenas nas décadas de 20 e 30, com a compreensão da estrutura dos espectros moleculares, é que foi possível designar a maioria das bandas encontradas nos espectros de chamas para definir as espécies emissoras, especialmente os radicais livres como OH, CH, C₂ e HCO, cuja presença nos processos de combustão, ou mesmo a sua própria existência, sequer era cogitada. A descoberta destes radicais livres em chamas teve uma grande influência no desenvolvimento dos mecanismos de reações em cadeia e também na cinética química como um todo.

Não existe uma técnica de análise de chamas que nos forneça total compreensão dos processos envolvidos. Apenas a utilização de diferentes técnicas em conjunto, como cromatografia, espectrometria de massa, absorção, quimiluminescência, fluorescência induzida etc. e medidas físicas como velocidade de queima, perfis de temperatura,

temperatura de ignição e limites de inflamabilidade podem fornecer um mosaico de informações para a caracterização do processo.

A espectroscopia molecular teve grande importância na interpretação dos espectros de chamas. Contudo, estudos de espectros de chamas tiveram uma contribuição maior no sentido inverso, contribuindo decisivamente para o desenvolvimento do conhecimento dos espectros moleculares. Chamas estão entre as mais férteis fontes de bandas espectrais. Em 1857 *Swan* mapeou as bandas verdes da chama de uma vela, sendo estas bandas hoje conhecidas como sistema *Swan* do C_2^* . Muitos sistemas de bandas foram descobertos primeiramente em espectros de chamas. Bandas de alguns radicais como HCO, ClO, IF e NH_2 são obtidas mais facilmente a partir de chamas do que de outras fontes, assim a técnica de espectroscopia de chamas forneceu uma inestimável contribuição para o campo da espectroscopia.

Espectroscopia de chama também tem muito em comum com os espectros encontrados na astronomia, especialmente com aqueles dos cometas, que apresentam C_2 , CH, CN, C_3 etc. na composição de suas caudas.

Na química analítica, o desenvolvimento da espectrometria da chama representa uma grande aplicação do estudo de chamas. O conhecimento adquirido acerca dos processos de excitação dos átomos e íons dos elementos presentes nas chamas desses instrumentos foi essencial para a completa determinação de muitos fatores que influenciam a precisão e reprodutibilidade de tais medidas e para a compreensão de interferências mútuas entre elementos.

1.2 Estrutura e Classificação das Chamas

Chamas podem ser produzidas de diferentes formas, as mais freqüentemente utilizadas na indústria são aquelas produzidas em queimadores. Chamas produzidas em câmaras também são muito utilizadas, especialmente em motores de combustão interna.

Estudos espectroscópicos de chamas são mais comuns em queimadores, os quais produzem chamas estáticas a pressão constante. Tais chamas podem ser de *difusão* ou *pré-misturadas* ^[2]. O primeiro tipo é produzido quando a mistura entre combustível e

comburente ocorre após a saída do combustível do queimador, nesse caso a mistura se dá por difusão ou mesmo por um processo turbulento, geralmente produzindo uma chama fuliginosa. Essa característica torna a chama desinteressante para estudos espectroscópicos.

Chamas *pré-misturadas* são obtidas quando o combustível é previamente misturado ao comburente e depois injetado no queimador. O exemplo mais comum é o “Bico de Bunsen” ou mesmo o fogão doméstico. Chamas deste tipo são muito convenientes para estudos espectroscópicos porque podem ser geradas em fluxos laminares, de forma a se manterem muito estáveis. Essa característica, aliada à ausência de fuligem, permite o mapeamento detalhado de suas diversas regiões. A estrutura típica de uma chama pré-misturada é mostrada na Figura 1.

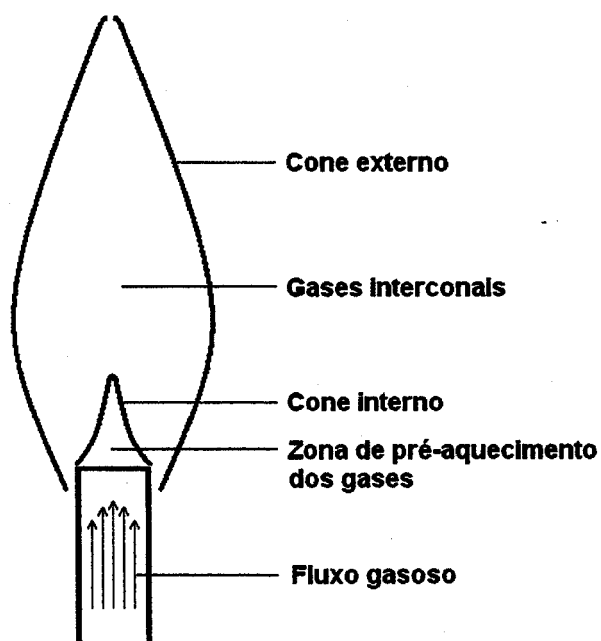


Figura 1: Estrutura de uma chama pré-misturada produzida em queimador do tipo “Bico de Bunsen”.

A região acima do queimador e abaixo do cone interno constitui uma zona de pré-aquecimento dos gases, onde a combustão ainda não iniciou. O cone interno é também conhecido como zona de reação ou frente de chama, é uma região muito estreita onde ocorre a maior liberação de luz devido à alta taxa de reações. Acima do cone interno a liberação de luz é pouco intensa, nessa região os gases estão muito quentes e as reações

continuam ocorrendo, porém com menor intensidade. O cone externo é caracterizado como sendo uma zona de difusão dos gases não queimados com oxigênio do ar, o que gera uma segunda zona de reação com liberação de luz ^[1].

A Figura 2 apresenta fotografias de chamas obtidas com misturas de acetileno/ar em diferentes proporções ^[3]. A Figura 3 também mostra uma chama de acetileno/ar, mas neste exemplo foi colocado um tubo de vidro em torno do queimador evitando que ocorra o contato entre os gases que saem do cone interno com o ar atmosférico, esse contato apenas ocorre acima do tubo de vidro. Dessa forma pode-se verificar que não há luminescência proveniente dos gases interconais ^[3].

A atração gravitacional tem um papel importante na estrutura das chamas, em uma situação de gravidade maior do que a normal a altura da chama é maior e seu bruxuleio¹ é mais intenso. Por outro lado, em microgravidade sua altura diminui, a chama tende a se espalhar por uma região maior e seu bruxuleio¹ desaparece. Ocorre também uma diminuição na velocidade de propagação das chamas em situações de microgravidade ^[4,5].

Outra classificação de chamas, a partir da natureza da produção de compostos químicos, leva a duas classes: (a) *chamas normais*, que atingem rapidamente altas temperaturas, comumente acima de 1400 K e geram produtos bastante oxidados, como CO₂ e H₂O. (b) *chamas frias*, que apresentam temperaturas menores e produzem uma combustão parcial dos reagentes, gerando produtos como aldeídos, cetonas e peróxidos.

Exemplos bem conhecidos de chamas frias são a oxidação de fósforo e a combustão de hidrocarbonetos e certos vapores orgânicos, que podem produzir reações com emissão de luz a temperaturas entre 200 e 400 °C ^[6].

A maneira como ocorre a propagação da zona de reação de uma camada do gás para outra em uma chama é outro aspecto de grande interesse para o estudo dos processos envolvendo a combustão.

Modelos para este processo mostram que tanto mecanismos de condução de calor, como difusão de espécies, são determinantes para que a zona de reação se propague na massa gasosa ^[2].

¹ Bruxuleio é o movimento oscilatório característico de chamas de velas ou produzidas em queimadores.

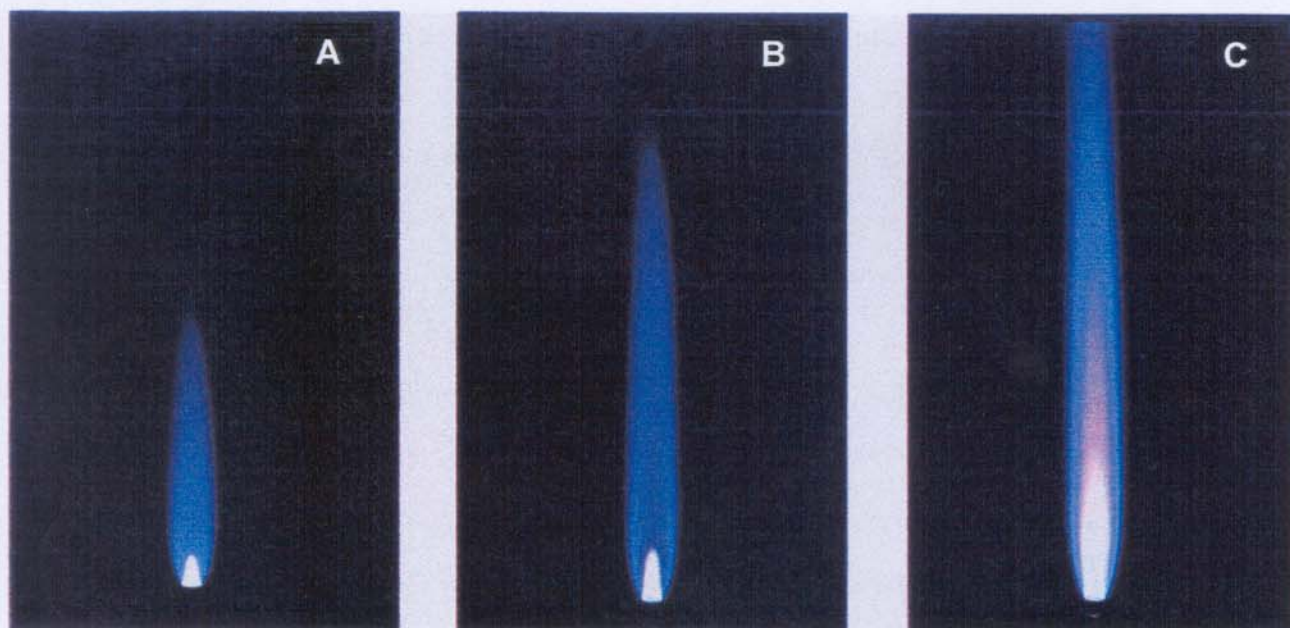


Figura 2: Chamas pré-misturadas de acetileno/ar^[3].
(A) Excesso de oxigênio, (B) Mistura estequiométrica, (C) Excesso de acetileno.

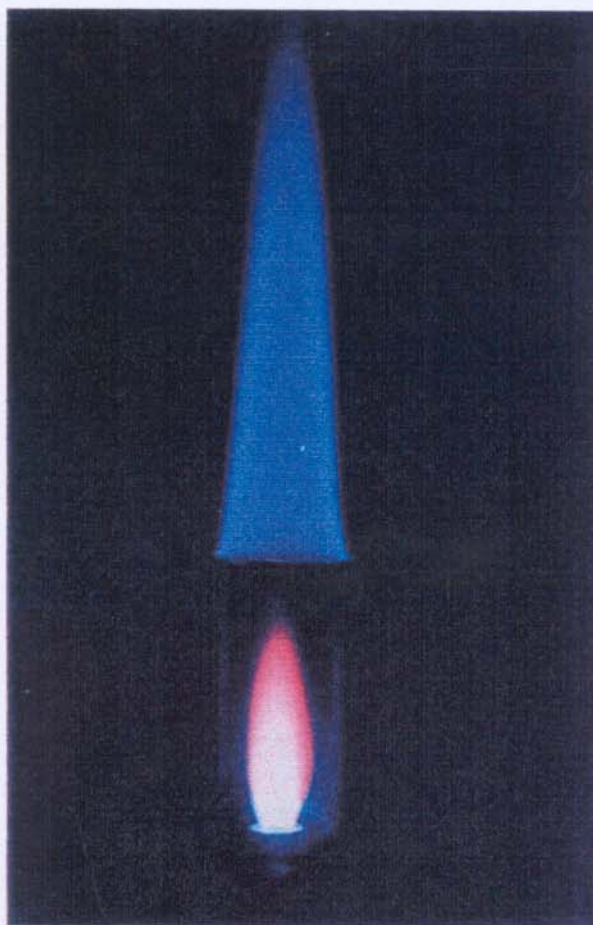


Figura 3: Chama de acetileno/ar pré-misturada ilustrando a ausência de emissão entre os cones interno e externo. A separação foi produzida com um tubo de vidro em torno do queimador. A coloração do cone interno foi produzida com a introdução de sal de Ítrio^[3].

A *teoria térmica* assume que o calor liberado nas reações químicas é transferido da camada gasosa onde ocorre a reação para a camada adjacente de gases não queimados por condução de calor. Na "temperatura de ignição" a mistura não queimada começa a reagir, por causa de produção local de radicais devida à decomposição de material ^[2].

A propagação da frente de reação devida à difusão das espécies, é a condição considerada pela *teoria de difusão*. A teoria postula que radicais ou átomos da parte quente da chama se difundem para o interior do gás não queimado, dando início à propagação da chama por reações em cadeia ou cadeias ramificadas ^[2].

Berchert ^[7], citado por *Gaydon* e *Wolfhard* ^[6], desenvolveu uma teoria combinada, a partir das duas mencionadas. Trata-se essencialmente da teoria térmica, porém com efeitos de difusão incluídos, considerando a energia de ativação como um parâmetro. Esta teoria explica possíveis mudanças no mecanismo de reação devido à difusão de radicais.

A velocidade de queima é uma característica fundamental para uma mistura gasosa combustível/comburente e sua determinação é importante tanto para aplicações práticas, como na estabilização de chamas em queimadores, como para o desenvolvimento de teorias de propagação de chamas. A velocidade de queima representa a velocidade com que uma frente de chama plana move-se na direção normal à sua superfície através das camadas de gás não queimado ^[3].

Os métodos para determinação da velocidade de queima dividem-se em dois grupos, um deles considera as chamas produzidas em queimadores, onde a mesma é estabilizada em um fluxo contínuo de gases que fluem com velocidade igual ou superior à velocidade de queima da mistura. O outro enfoca chamas produzidas em misturas gasosas estáticas, geralmente confinadas em tubos ou câmaras de combustão.

Variações na composição das misturas, no diâmetro dos tubos, na pressão e temperatura inicial dos gases, bem como a presença de umidade alteram os resultados obtidos. Dessa forma é necessário que as condições experimentais sejam bem detalhadas para que o resultado obtido seja de alguma utilidade.

Chamas produzidas em queimadores, bem como aquelas produzidas em misturas gasosas estáticas, cujo mecanismo de propagação seja governado pelos processos de

condutividade térmica e por difusão de espécies, atingem velocidade de queima da ordem de dezenas de metros por segundo ^[3].

Para o caso das misturas estáticas, estes valores de velocidades de queima estão associados à produção de chamas laminares, situação em que essa velocidade é constante. Quando uma chama é iniciada no interior de um tubo, chamas laminares se desenvolvem apenas no caso de a ignição ser iniciada numa extremidade aberta do tubo, sendo que a outra extremidade deve estar fechada (tubo semi-aberto); também o tubo precisa ser suficientemente estreito para permitir que o fluxo de gases não queimados, que se localizam à frente da chama, seja estabilizado pelo contato com as paredes, que servem como um freio, impedindo a formação de turbulência.

Não satisfeitas essas condições ocorre a formação de chamas turbulentas, que são a forma mais comumente apresentada em situações reais. Este fenômeno pode produzir uma aceleração da frente de chama gerando o que conhecemos por deflagração ou explosão. O efeito da ocorrência de uma explosão não planejada pode ser violento, devido ao aumento súbito da pressão e temperatura.

Além das explosões existe também a possibilidade de ocorrência de um outro fenômeno que freqüentemente é confundido com ela, a detonação. Apesar da semelhança nos seus efeitos destrutivos esses dois fenômenos são muito diferentes entre si, sendo a detonação potencialmente mais perigosa.

A transição de uma explosão para uma detonação ocorre apenas em situações especiais de composição, pressão e temperatura, que variam para cada mistura gasosa. Como exemplo de estudos que tratam dessa transição pode-se citar o trabalho de *Bielert* ^[8], no qual é mostrado que a frente de chama produzida em um tubo fechado, contendo uma mistura de etileno e oxigênio, atinge velocidade de propagação de 2600 m/s. Para este caso o autor considera que está ocorrendo uma transição entre os dois fenômenos, que ele denomina por “iniciação direta da detonação”.

Na detonação, a propagação da chama se dá através de uma compressão adiabática. Uma porção da mistura combustível é comprimida rapidamente e sua temperatura aumenta instantaneamente até atingir o ponto de ignição. O gás que sofreu este processo comprime a porção adjacente que também sofre ignição, assim forma-se uma onda de

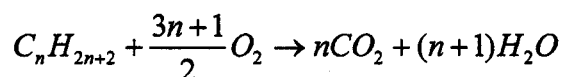
choque que se propaga através da mistura combustível com velocidades da ordem de milhares de metros por segundo e com um potencial destrutivo muito grande ^[3].

1.3 Cinética de Chamas ^[9]

A cinética química tem um papel muito importante em nosso mundo. *Kaufman* ^[9], baseando-se nos conceitos da termodinâmica clássica, afirma que “não fosse pela coerção da cinética química, devido à lentidão das reações químicas, não existiria combustão e, tampouco, vida por si mesma. Todas as reações energeticamente permitidas lentamente seguiriam seu curso e a Segunda Lei da termodinâmica prediz exatamente o estado invariável do vagaroso, quente e uniformemente fermentado mundo que este nosso universo poderia ter se transformado”.

O primeiro passo na descrição de uma combustão deve ser sua termoquímica e termodinâmica, ΔH , ΔS e ΔG para o processo como um todo não representam nenhum problema, desde que as propriedades termodinâmicas dos reagentes e produtos são normalmente bem conhecidas. No entanto, a única informação que pode ser obtida através desses dados é saber se o processo como um todo será espontâneo ou não. Mesmo assim essa informação não é muito útil, pois não nos fornece nenhuma evidência de qual a sequência de passos que o processo seguirá.

O fato de que o processo não pode ocorrer como uma transformação única é intuitivo. Por exemplo, para a combustão de hidrocarbonetos da parafina:



verifica-se que um total de $(9n+3)/2$ ligações (C—C, C—H e O=O) precisam ser quebradas e $4n+2$ novas ligações (C=O e O—H) precisam ser formadas. Para o heptano, 33 ligações são quebradas e 30 novas formadas. Para que o processo ocorresse em uma única etapa seria necessária a completa atomização dos reagentes, processo imensamente endotérmico e estatisticamente impossível, seguido pela remontagem na forma das moléculas dos produtos ^[9].

A natureza resolveu este problema de forma simples e elegante, exigindo energia mínima ao demandar que eventos individuais, os passos elementares, requeiram transformações muito simples. Estas transformações podem ser a quebra ou a formação de uma ligação química (dissociação/recombinação); a quebra de uma ligação com a formação simultânea de outra ou, muito raramente, a quebra e a formação simultânea de mais de duas ligações. Esses passos elementares ocorrem principalmente como resultado de colisões bimoleculares ^[9].

A necessária subdivisão do conjunto de processos em seqüências de muitos passos elementares, bem como a procura e o estabelecimento de um mecanismo de reação, introduz uma infinidade de complicações. Muitas espécies intermediárias são formadas e destruídas no curso da reação, a maioria destas altamente reativas, de curta existência e baixa concentração, entretanto são elas que determinam a velocidade do processo. Portanto, é necessário que se conheça suas propriedades termodinâmicas e, se possível, as constantes de velocidade das suas reações com todas as outras espécies envolvidas. Estimativas simples mostram que esta última tarefa não pode ser concluída com facilidade. Para um dos sistemas mais simples: $2\text{H}_2 + \text{O}_2$, há nove espécies químicas possíveis (H, O, H_2 , O_2 , OH, H_2O , HO_2 , O_3 e H_2O_2), sem contar os possíveis estados excitados metaestáveis. Com esta quantidade de espécies é possível a ocorrência de mais de 50 reações elementares. Para a combustão do etanol, o número de espécies possíveis é bem maior e o número de reações elementares possíveis é difícil de se calcular.

Felizmente a maioria das espécies e reações possíveis de ocorrerem têm pouca importância para o processo de forma geral, sendo que a maior parte do fluxo reativo ocorre por meio de um número reduzido de passos elementares, tornando possível o tratamento do processo.

Para tratar a combustão e relacioná-la com o mecanismo de reação que a representa, tem alcançado um sucesso crescente um ataque múltiplo às diversas facetas do problema: medidas experimentais e estimativas teóricas das propriedades termodinâmicas dos radicais, particularmente de suas energias de ligação; estudos experimentais de todo o processo de combustão com o objetivo de esclarecer, pelo menos, a seqüência de seus intermediários estáveis e estabelecer alguns de seus radicais reativos; modelamento

computacional de mecanismos selecionados, incluindo análises de sensibilidade de seus parâmetros de entrada e medidas experimentais independentes de reações elementares individuais, incluindo-se a comparação com parâmetros cinéticos calculados teoricamente [9].

O sucesso ou não do modelo proposto para a cinética de combustão está relacionado a diversos fatores, entretanto, é defensável que o centro dessa discussão seja a correta determinação dos parâmetros cinéticos das reações elementares. Se estes parâmetros não forem corretamente medidos ou previstos a proposição do modelo será muito prejudicada. Os mecanismos de reações tendem a ser extensos e fortemente acoplados e, por isso, não podem ser invertidos para produzir informações realistas a respeito de passos individuais a partir de medidas globais.

O futuro da cinética de combustão depende muito do trabalho conjunto de experimentalistas e teóricos, este contato direto é necessário para possibilitar a determinação de uma ordem de importância no estudo das reações elementares. Essa proximidade também elimina o tempo que ocorre entre as descobertas de um grupo até que estas possam ser manipuladas pelo outro, acelerando o processo de forma geral [9].

1.4 Métodos para Estudo de Chamas

O escopo deste trabalho é a utilização da quimiluminescência natural das chamas como objeto de estudo para a determinação e mapeamento de espécies intermediárias presentes em chamas de vapor de etanol/oxigênio, bem como para a proposição de um mecanismo cinético para o processo. Neste caso a quimiluminescência medida experimentalmente será utilizada como um parâmetro de referência para o ajuste do modelo teórico.

A determinação de espécies intermediárias em chamas é assunto de um grande número de trabalhos encontrados na literatura especializada. Os métodos mais utilizados para este fim são métodos espectroscópicos, principalmente aqueles que utilizam LASER com o objetivo de excitar eletronicamente estas espécies para detectar sua emissão luminosa, produzida pelo decaimento radiativo. Métodos baseados em absorção são

utilizados em menor escala ^[10,11] e também há aqueles que utilizam a espectrometria de massa ^[12,13].

Os métodos baseados na Fluorescência Induzida por Laser (LIF) são os que apresentam o maior potencial. Trata-se de métodos muito sensíveis e bastante precisos, utilizados tanto para estudos qualitativos como quantitativos. Alguns associam a fluorescência induzida por LASERs planares com técnicas modernas de detecção através de câmaras CCD (*charge coupled device*), para mapear simultaneamente grandes regiões da chama ^[14 a 18]. Outros utilizam LASERs com pulsos de duração da ordem de picosegundos para a detecção de espécies em menor concentração e em situações de grande turbulência ^[19,20].

No entanto, a grande versatilidade destes métodos esbarra em dois pontos importantes: o primeiro é o custo envolvido na montagem do equipamento, já que a utilização de LASERs e de sistemas de detecção rápidos e de boa qualidade é fundamental. O segundo é que apenas espécies no estado eletrônico fundamental podem ser monitoradas dessa forma.

Devido a estes empecilhos, o interesse por métodos que utilizam a quimiluminescência tem sido crescente. Com essa técnica fica dispensada a utilização dos LASERs e o arranjo experimental geralmente é simplificado. A quimiluminescência é produzida pelas espécies que são formadas na chama diretamente no estado eletrônico excitado e, portanto, são espécies que não podem ser detectadas por técnicas baseadas em LIF.

Trabalhos como aqueles apresentados pelas referências *[14, 15 e 21 a 34]* utilizam técnicas de quimiluminescência de chamas para os mais diversos fins. O trabalho de *Peeters et alli* ^[23] associa uma técnica de fotodissociação por laser com a quimiluminescência, com o objetivo de determinar parâmetros cinéticos da reação de C₂H com NO e H₂.

Roby et alli ^[29] e *Yoshida et alli* ^[30] utilizam a quimiluminescência para o estudo da estrutura de chamas produzidas em turbinas e queimadores a jato, nestes casos a utilização de técnicas baseadas em LIF é dificultada devido à intensa turbulência da chama, por isso os resultados obtidos não são satisfatórios. Por outro lado, técnicas

baseadas na quimiluminescência produzem ótimos resultados; isso ocorre porque grandes quantidades de espécies excitadas são produzidas na zona de reação e, como estas espécies apresentam um tempo de vida muito curto, seu decaimento radiativo ocorre quase instantaneamente, permitindo a identificação exata da estreita região da chama denominada “zona de reação”.

O trabalho desenvolvido por *Cheskis et alli* ^[21] é particularmente interessante porque o sistema experimental empregado é semelhante ao desenvolvido em nosso laboratório para determinar o mapeamento de radicais na frente de chama. Nele a técnica de LIF é usada para o estudo dos radicais OH e S₂ presentes em chamas produzidas em um tubo, utilizando de um sistema de detecção estático. A chama é analisada enquanto se desloca pelo tubo de forma semelhante ao que ocorre no sistema desenvolvido no presente trabalho. Além das medidas de LIF, os autores realizaram medidas de quimiluminescência das chamas para comparar os perfis de emissão dos radicais OH* e S₂* com aqueles obtidos por LIF.

Para realizar os estudos que resultaram no mapeamento dos radicais na frente de chamas em misturas de etanol/O₂, e que serão reportados nesta Tese, foi desenvolvido um sistema constituído por uma câmara de combustão construída em formato tubular, com uma câmara de expansão acoplada em sua extremidade. A chama a ser analisada é produzida por uma descarga elétrica na extremidade do tubo, que encontra-se cheio com uma mistura gasosa de etanol e oxigênio. Um sistema de detecção constituído por monocromador, fotomultiplicadora e osciloscópio analisa a chama através de uma janela de quartzo em uma determinada posição no tubo e em um comprimento de onda fixo. O comprimento de onda é variado enquanto os experimentos são repetidos, com o objetivo de obter-se um mapa das diversas emissões produzidas pela chama, enquanto esta passa pela janela de quartzo ao se deslocar pelo tubo ^[35].

As influências de fatores dinâmicos, relacionados ao formato do sistema, também foram consideradas e analisadas.

Além do trabalho experimental para o mapeamento dos radicais na frente de chama, foi realizada uma simulação computacional do processo de combustão do etanol, cujo objetivo foi a identificação das principais rotas de formação e consumo das espécies

excitadas presentes na chama e a proposição de um mecanismo cinético para o processo [36,37].

Para balizar a simulação da combustão de uma mistura estequiométrica e permitir o ajuste de seus parâmetros foi construído um sistema experimental projetado para gerar dados com esta finalidade.

OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- 1º) Obter o mapeamento dos radicais excitados presentes em chamas de vapor de etanol e oxigênio com diferentes composições.
- 2º) Identificar as espécies responsáveis pelas emissões detectadas.
- 3º) Correlacionar os resultados obtidos com a dinâmica de propagação da chama no sistema e esclarecer a influência desta dinâmica sobre os resultados.
- 4º) Realizar um estudo da cinética de combustão do etanol através de simulação computacional e validar o modelo obtido com resultados experimentais de emissão quimiluminescente.
- 5º) Propor um modelo cinético para o sistema estudado.
- 6º) Correlacionar o modelo cinético com os resultados do mapeamento dos radicais excitados.

Capítulo 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Construção do Sistema Experimental

O projeto desenvolvido neste doutorado representou a continuidade de uma linha de pesquisa em desenvolvimento em nosso laboratório ^[38 a 40]. Este interesse pelo estudo da combustão já resultou em duas dissertações de mestrado ^[38,39] e este trabalho está relacionado à uma destas dissertações ^[38], de forma que o sistema experimental aqui apresentado é uma evolução daquele utilizado anteriormente.

A Figura 4 apresenta o sistema experimental utilizado para a obtenção de medidas de emissão quimiluminescente e que permitiram os estudos relacionados ao mapeamento de radicais na frente de chama ^[35].

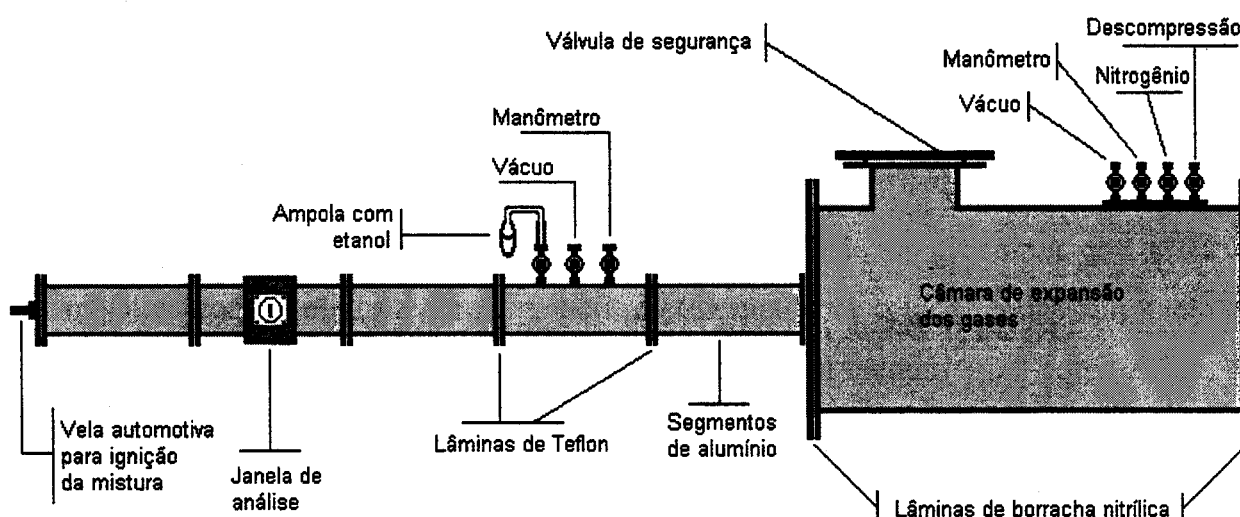


Figura 4: Diagrama do sistema experimental utilizado para obtenção das medidas de emissão quimiluminescente de chamas explosivas.

O tubo foi construído em segmentos de alumínio, com cerca de 18 cm de comprimento cada, diâmetro externo de 53 mm e interno de 34 mm. Esses foram conectados entre si por parafusos em flanges, produzindo um tubo com comprimento total de 98,6 cm. A vedação entre os segmentos foi feita por lâminas de teflon.

Em um dos segmentos foi montado um conjunto de três válvulas agulha que permitiram a preparação das misturas gasosas. Uma das válvulas foi ligada à uma linha de vácuo, que por sua vez está ligada também a um cilindro de oxigênio, outra válvula foi

ligada à um manômetro de mercúrio para controle da pressão interna e a terceira foi conectada à uma ampola de vidro que continha etanol líquido.

Em outro segmento foi montado um suporte para a janela construída em quartzo, que possibilitou a análise da luz produzida na explosão. A montagem do tubo na forma de segmentos permitiu que a janela fosse deslocada para diferentes posições, o que tornou possível a realização de medidas em diversos pontos ao longo do tubo. A Figura 5 mostra detalhes da construção do suporte para a janela de quartzo.

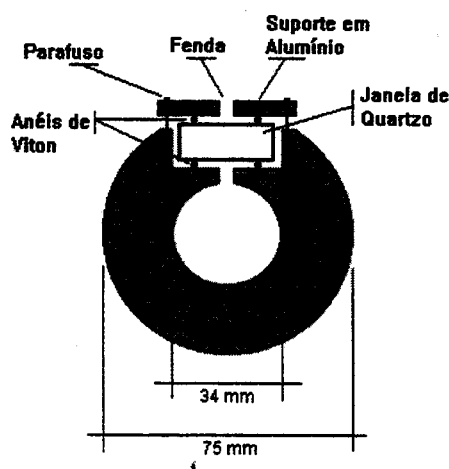


Figura 5: Detalhes da construção do suporte para a janela de quartzo.

A câmara de expansão dos gases foi construída em aço inoxidável com paredes de 8 mm de espessura; comprimento 53 cm e diâmetro 21 cm. As placas que fecham as extremidades foram presas com parafusos em flanges e a vedação entre as partes feita com lâminas de borracha nitrílica. Nesta câmara foram instaladas válvulas agulha para permitir o controle de sua atmosfera interna, uma delas foi ligada à linha de vácuo, outra ao manômetro de mercúrio e outra a um cilindro de nitrogênio. A câmara também foi equipada com uma válvula de segurança para evitar que sua pressão interna aumentasse acima da atmosférica; essa mesma válvula serviu como porta de acesso para o manuseio dos componentes internos.

Para possibilitar a preparação de misturas de vapor de etanol e oxigênio no interior do tubo, foi utilizado um mecanismo eletromecânico que fechava a abertura do tubo para a câmara durante a preparação da mistura, como detalhado na Figura 6.

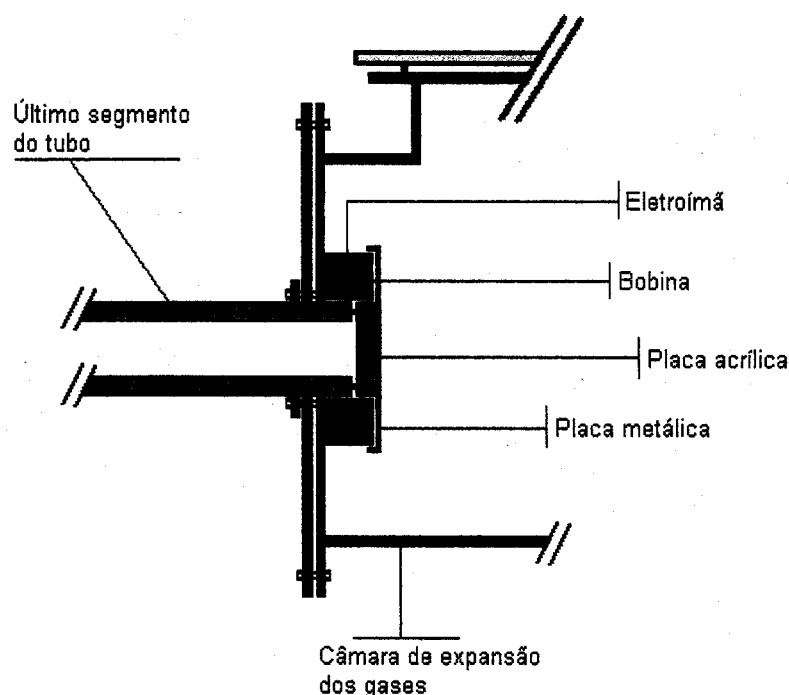


Figura 6: Vista de um corte vertical paralelo ao plano do desenho da Figura 4, na junção entre o último segmento do tubo de alumínio e a câmara de expansão dos gases.

O funcionamento desse mecanismo dava-se pela ação de um eletroímã, que atraía a placa metálica comprimindo a tampa de acrílico (na qual está colada) contra um anel de viton. Instantes antes da explosão as pressões do tubo e da câmara eram equalizadas, o eletroímã desligado e a tampa caía para o interior da câmara, abrindo o tubo para a câmara.

O diagrama apresentado na Figura 7 ilustra a montagem experimental completa, incluindo o sistema de detecção da quimiluminescência da chama.

O monocromador utilizado é da marca ORIEL, modelo 77200 ($\frac{1}{4}$ m), equipado com grade de difração modelo 77233 (1200 linhas/mm – “blaze” otimizado para 500 nm com luz polarizada); fotomultiplicadora marca BURLE, modelo 1P28A e osciloscópio digital NICOLET, modelo 450. As medidas foram registradas no osciloscópio durante o tempo de 10 ms, com um tempo de amostragem de 10 μ s por ponto, totalizando 1000 pontos por registro.

O sistema de descarga elétrica que inicia a explosão foi desenvolvido no laboratório, bem como o “housing” para a fotomultiplicadora. Detalhes da construção e características destes dispositivos podem ser encontrados na referência [38].

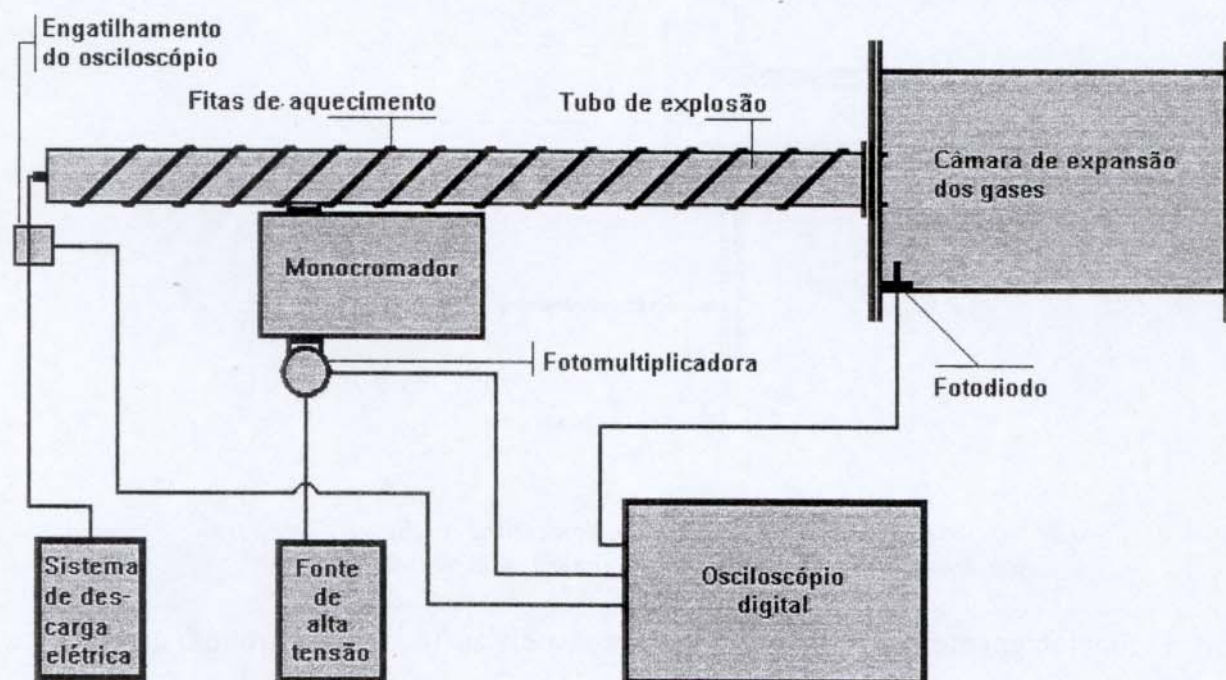


Figura 7: Diagrama da montagem experimental do sistema.

O fotodiodo, posicionado no interior da câmara de expansão, foi alimentado por um sistema com uma bateria de 9 V, não apresentado no diagrama.

O sistema de engatilamento do osciloscópio foi constituído apenas por uma pequena bobina montada em torno do cabo que conduz a descarga elétrica iniciadora da explosão. A descarga induz uma corrente na bobina que, através de um terminador de 1 k Ω , aciona o osciloscópio. Dessa forma é obtida uma boa sincronia entre o início da explosão e o início do registro pelo osciloscópio.

A Figura 7 mostra também a presença de fitas de aquecimento em torno do tubo, usadas para manter o sistema aquecido a 50°C durante todo o procedimento, evitando a condensação do vapor de etanol.

A Figura 8 apresenta uma fotografia do sistema experimental em operação. O outro sistema, mostrado na Figura 9, será apresentado na seção 2.6.3.

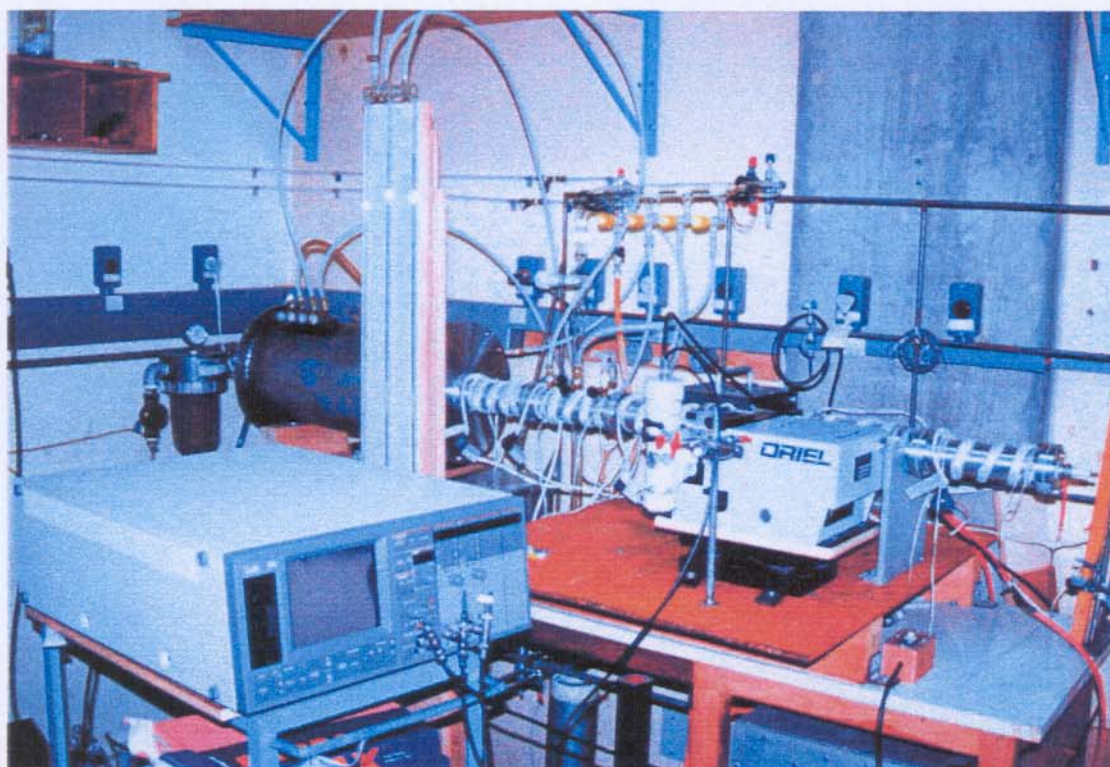


Figura 8: Fotografia do sistema experimental apresentado na seção 2.1 (Figuras 4 e 7).

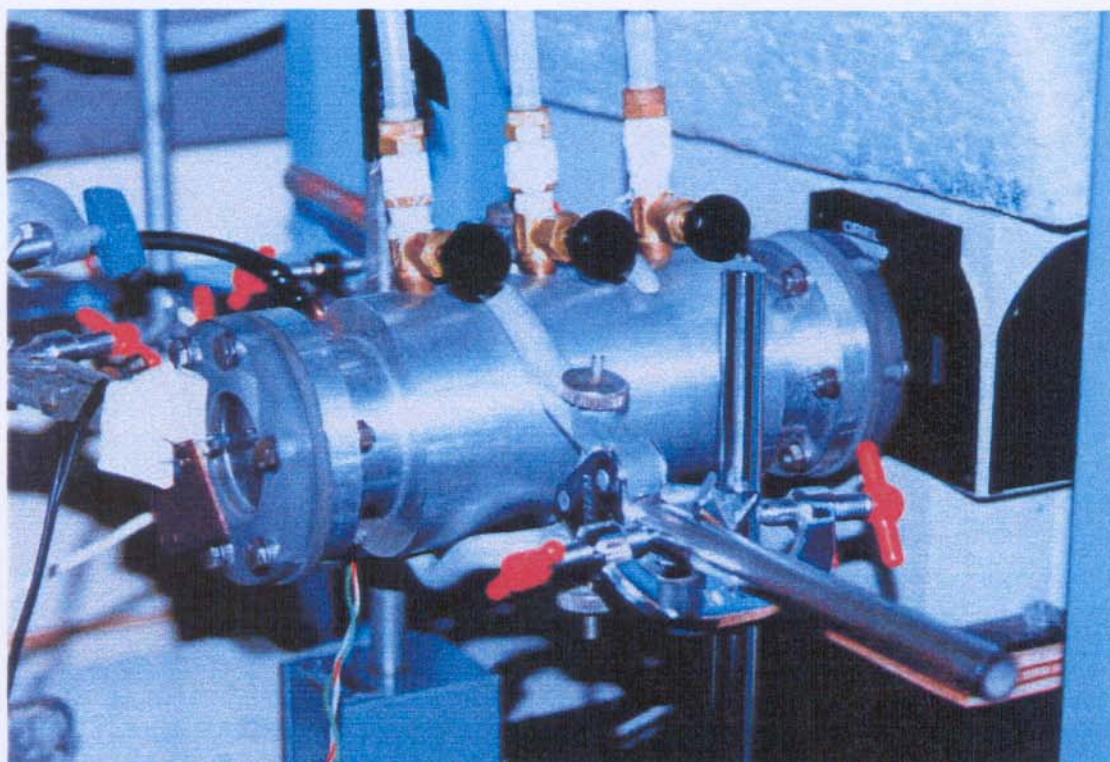


Figura 9: Fotografia do sistema experimental que foi utilizado na obtenção de parâmetros para a simulação computacional, apresentado na seção 2.6.3 (Figura 14).

2.2 Procedimento para Obtenção das Medidas de Emissão de Chamas

Com a necessidade de se obter registros reprodutíveis a partir da emissão luminosa de chamas explosivas, foi imprescindível o desenvolvimento de uma metodologia adequada, haja vista o fato de que explosões são processos extremamente complexos e portanto, pequenas variações nas condições iniciais do sistema são suficientes para alterar seu comportamento.

Os diversos ensaios realizados para se obter reprodutibilidade e controle sobre o processo de combustão explosiva levaram ao desenvolvimento de uma forma de operação do sistema que foi cuidadosamente observada em todos os experimentos posteriores.

Primeiro o sistema era evacuado completamente (tubo e câmara de expansão) e o tubo aquecido a aproximadamente 50°C. Após ser mantido nessas condições por cerca de 30 minutos o sistema era preenchido com nitrogênio até a pressão atmosférica, a tampa que divide os dois compartimentos fechada e o tubo novamente evacuado.

Para a preparação da mistura combustível, o tubo era preenchido com oxigênio puro e novamente evacuado, com o objetivo de lavar pequenas quantidade de nitrogênio ou outros gases presentes. Em seguida era admitido oxigênio até a pressão de 10 mmHg, o etanol era aquecido e sua evaporação da ampola para o tubo era controlada através da válvula agulha, até a pressão desejada. Após a admissão de vapor de etanol a mistura era completada com nova admissão de oxigênio, até que fosse atingida sua pressão total.

A admissão do oxigênio em duas etapas, uma antes e outra depois da admissão do vapor de etanol, foi feita para evitar a condensação desta substância nos tubos capilares do manômetro de mercúrio.

Depois de pronta, a mistura era mantida aquecida no interior do tubo por 30 minutos, para permitir a completa homogeneização dos gases.

Decorrido esse tempo, a câmara de expansão, que se encontrava cheia com nitrogênio à pressão atmosférica, tinha sua pressão interna reduzida até o mesmo valor de pressão da mistura contida no tubo. Nesse instante o eletroímã do sistema de vedação

entre o tubo e a câmara de expansão era desligado e a tampa que separava os dois compartimentos, aberta. Em seguida a explosão era iniciada pela descarga elétrica e registrada pelo sistema de detecção.

Após cada experimento o sistema era evacuado, lavado com nitrogênio e novamente evacuado por 30 minutos antes de iniciar-se a preparação de outra mistura gasosa.

2.3 Planejamento Experimental

A definição das misturas a serem estudadas foi feita a partir de testes de resistência mecânica e da ação da válvula de segurança do sistema. Foram realizadas diversas explosões com aumento gradual da pressão total da mistura gasosa, até obter-se uma mistura cuja explosão produzisse um aumento de pressão próximo do necessário para abrir a válvula de segurança do sistema. Dessa forma haveria garantias de segurança para sua operação.

A Tabela 1 apresenta as composições das misturas selecionadas para este trabalho de Tese.

Tabela 1: Características das misturas estudadas.

Denominação fornecida à Mistura	Pressão Total / mmHg	Pressões Parciais / mmHg		Razões $\frac{P_{EtOH}}{P_{O_2}}$ ($\emptyset$)	Classificação com relação à estequiometria
		Vapor de Etanol	Oxigênio		
A	266	46	220	0,21	subestequiométrica
B	266	66	200	0,33	estequiométrica
C	266	83	183	0,45	sobreestequiométrica

A condição de estequiometria mencionada se refere à quantidade de combustível (etanol) e foi obtida considerando os produtos termodinâmicos da combustão ($CO_2 + H_2O$), entretanto, o processo de combustão como ocorre não apresenta uma estequiometria definida.

A variação acima e abaixo da estequiometria, mantendo-se a pressão total constante, foi feita para se verificar os efeitos do enriquecimento e do empobrecimento em combustível da mistura sobre as emissões analisadas.

A metodologia descrita permitiu o registro da emissão em um comprimento de onda para cada experimento. Dessa forma, foi necessário realizar uma seleção dos comprimentos de onda nos quais seriam realizadas as medidas durante o trabalho, já que a obtenção de um espectro muito detalhado seria inviável. Para se ter garantias de que se tratavam de registros reprodutíveis, os experimentos foram repetidos em média 4 vezes, o que multiplicou o número de experimentos necessários aumentando o volume de trabalho.

Tendo em vista essas limitações, decidiu-se selecionar comprimentos de onda na região espectral da radiação visível e ultravioleta próximo, onde a eficiência do sistema de detecção utilizado é maior para as emissões das espécies de interesse, de forma a obter-se um perfil de emissão de cada uma delas. Assim, foram escolhidos valores coincidentes com os máximos de emissão de cada espécie e também valores maiores e menores para obter-se o traçado do perfil da banda de emissão. A Tabela 2 apresenta e identifica os valores utilizados.

Tabela 2: Identificação dos comprimentos de onda analisados.

Comprimento de onda / nm	Identificação espectroscópica das emissões ^[1]
277,4	Emissão muito fraca do radical HCO*, sistema $A^2\Pi - X^2A$.
300,0	Valor intermediário entre emissões médias e fortes do radical OH*, sistema $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$.
306,4	Emissão muito forte do radical OH*, sistema $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, transição 0,0.
312,0	Valor intermediário entre as emissões de OH* e HCO*.
318,6	Emissão muito forte do radical HCO*, sistema $A^2\Pi - X^2A$.
325,4	Emissão muito fraca do radical OH*, sistema $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, transição 3,3.
329,8	Emissão muito forte do radical HCO*, sistema $A^2\Pi - X^2A$.
350,0	Emissão forte do radical HCO*, sistema $A^2\Pi - X^2A$.
353,9	Emissão muito fraca do radical HCO*, sistema $A^2\Pi - X^2A$.
367,5	Emissão muito fraca do radical HCO*, sistema $A^2\Pi - X^2A$.

Comprimento de onda / nm	Identificação espectroscópica das emissões ^[1]
380,0	Valor intermediário entre as emissões de HCO* e CH ₂ O*.
395,2	Emissão muito forte de CH ₂ O*, sistema $^1A'' - ^1A_1$.
403,4	Emissão muito fraca do radical CH*, sistema $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$, transição 1,1.
431,3	Emissão muito forte do radical CH*, sistema $B^2\Delta - X^2\Pi$, transição 0,0.
450,0	Emissão muito fraca do radical CH*, sistema $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$, transição 1,2.
473,7	Emissão muito forte do radical C ₂ *, sistema $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$, transição 1,0.
507,1	Emissão muito fraca do radical C ₂ *, sistema $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$, transição 3,3.
516,5	Emissão muito forte do radical C ₂ *, sistema $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$, transição 0,0.
544,8	Emissão muito fraca do radical C ₂ *, sistema $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$, transição 5,6.
563,6	Emissão forte do radical C ₂ *, sistema $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$, transição 0,1.

As medidas foram realizadas com fendas de 0,28 mm na entrada e saída do monocromador, resultando, segundo o manual do fabricante ^[41a], em uma resolução espectral de cerca de $\pm 0,5$ nm.

2.4 Tratamento Estatístico Aplicado às Medidas Experimentais

Cada experimento realizado produziu um registro no osciloscópio que relaciona a variação da intensidade de emissão da chama com o tempo de registro. Estes registros foram obtidos com duração de 10 ms e representam o comportamento temporal da intensidade de emissão da chama em um comprimento de onda, selecionado previamente no monocromador.

Ao todo, foram realizados cerca de 500 experimentos, 1/3 dos quais não foram aproveitados por terem apresentado problemas como falta de reprodutibilidade, vazamentos no sistema durante o procedimento ou falha no sistema de descarga elétrica ou de detecção do registro. Devido ao elevado número de experimentos realizados, os

registros individuais não serão apresentados nesse trabalho. Serão apresentados apenas os resultados obtidos após a aplicação do tratamento estatístico.

Para cada mistura estudada foram obtidos pelo menos três registros reprodutíveis em cada um dos comprimentos de onda listados na Tabela 2 (pág. 24). A Figura 10 apresenta um destes registros a título de exemplo.

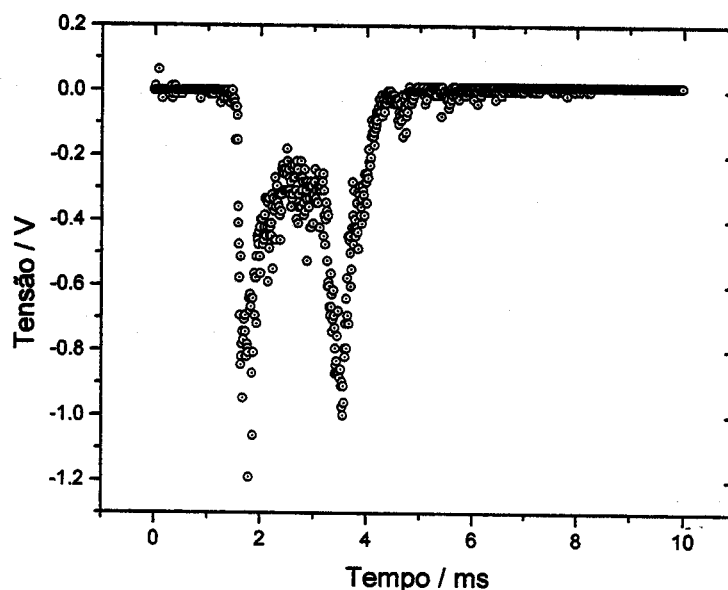


Figura 10: Registro de emissão do radical OH^ a 306,4 nm, obtido com a mistura C antes de qualquer tratamento.*

O conjunto dos registros foi submetido a um tratamento conforme descrito a seguir:

- 1º - Normalização do início de cada registro para o tempo zero. Os registros apresentavam uma pequena variação no seu tempo de início, atribuída ao sistema de engatilhamento do osciloscópio. No exemplo da Figura 10 o tempo de 1,54 ms foi usado como parâmetro para sua normalização.

Este procedimento foi posteriormente convalidado ao verificar-se que não havia desvio significativo entre as variações de tempo medidas do início dos registros da fotomultiplicadora com os respectivos inícios dos registros do fotodiodo, para os

diferentes radicais em uma mesma mistura. O maior desvio padrão observado foi de apenas 0,1 ms enquanto que a média deles foi de 0,05 ms.

2º - Sobreposição dos registros reprodutíveis obtidos para cada comprimento de onda, considerando um limite mínimo aceitável de três e máximo de seis registros, produzindo o que será chamado de somatório de registros. Na Figura 11 pode-se observar o somatório de registros representado pelo conjunto de pontos em azul, que inclui o registro da Figura 10.

3º - Correção das intensidades dos somatórios de registros obtidos em cada comprimento de onda por fatores que corrigem a eficiência de reflexão da grade de difração e a resposta da fotomultiplicadora, em função do comprimento de onda. Estes fatores são apresentados na próxima seção deste capítulo.

4º - Obtenção de uma curva média para cada somatório de registros através de um filtro matemático do programa Microcal ORIGIN (versão 5.0) que utiliza a *Transformada de Fourier*, o fator 15 foi utilizado nas filtragens. O valor do fator representa o número de pontos que o programa utiliza para calcular uma média móvel, quanto maior o valor maior será o efeito de suavizamento da curva experimental. Na Figura 11 a curva média é apresentada em vermelho.

Com a obtenção das curvas médias, os pontos experimentais não foram mais utilizados. As curvas médias correspondentes a cada um dos comprimentos de onda medidos, para cada mistura, foram utilizadas para a construção de superfícies tridimensionais e gráficos de curvas de nível, relacionando o comprimento de onda e o tempo de medida com a intensidade de emissão.

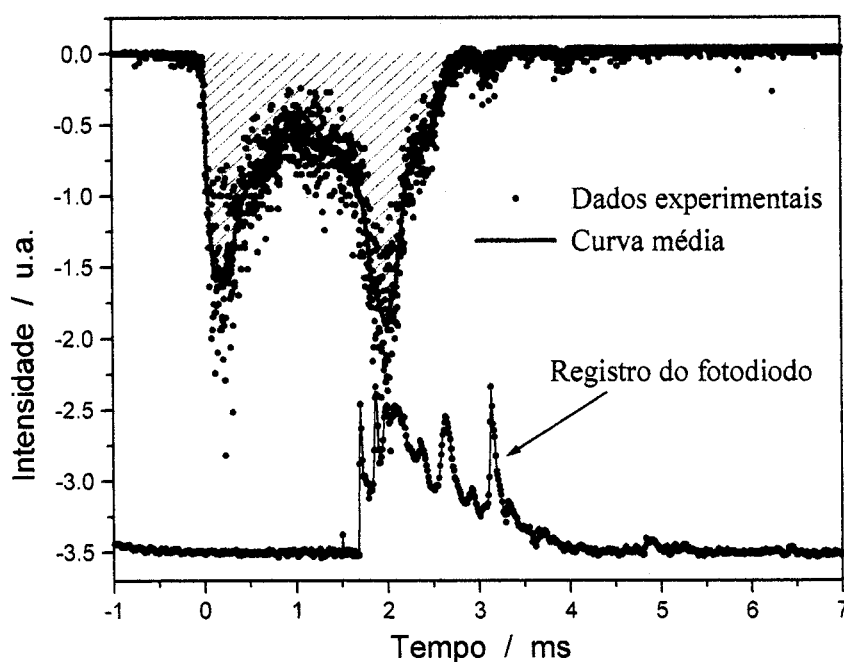


Figura 11: Figura representativa do tratamento computacional aplicado às medidas experimentais. Em azul são mostrados os pontos experimentais resultantes da sobreposição de três registros individuais de emissão do radical OH^* para a mistura C (somatório de registros). Em vermelho, a curva média obtida após aplicação da Transformada de Fourier aos pontos experimentais. Em preto, o registro do fotodiodo para um dos três experimentos. A área sombreada representa a integral acima da curva média.

2.5 Fatores de Correção da Intensidade Luminosa das Chamas

As intensidades de emissão medidas experimentalmente foram influenciadas pela variação do comprimento de onda dos registros. A eficiência de reflexão da grade de difração varia ao longo do espectro, bem como a resposta da fotomultiplicadora. A correção do “ganho” do sistema de detecção foi feita atribuindo-se fatores de correção, obtidos a partir das curvas mostrados na Figura 12.

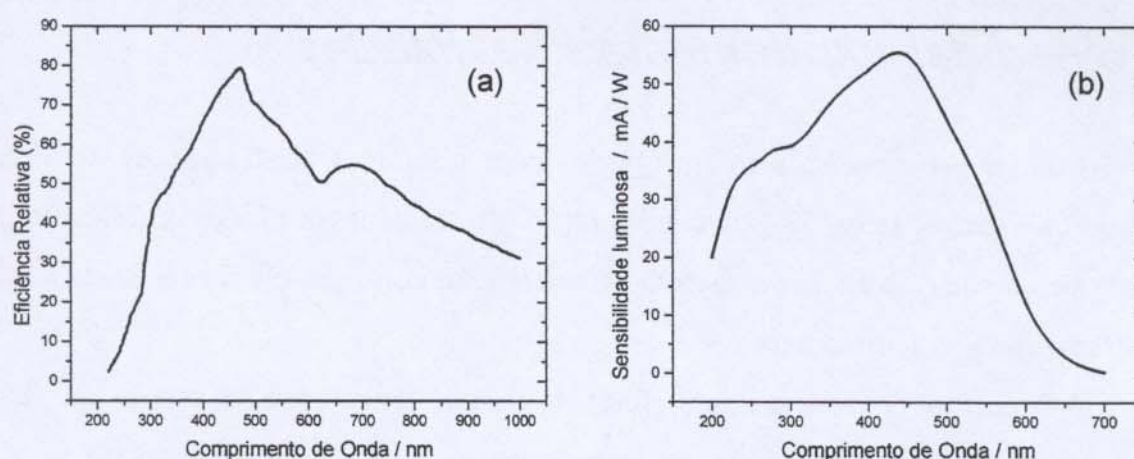


Figura 12: (a) Curva da eficiência de reflexão da grade de difração (ORIEL – 77233) em função do comprimento de onda ^[41b]. (b) curva da eficiência de resposta da fotomultiplicadora (BURLE - 1P28A) em função do comprimento de onda ^[42].

A Tabela 3 apresenta os valores numéricos gerados a partir dos gráficos da Figura 12, utilizados na correção.

Tabela 3: Fatores de correção utilizados para ajustar o “ganho” do sistema de detecção da quimiluminescência das chamas.

Comprim. de onda / nm	Sensibilidade luminosa da fotomultip. / mA.W ⁻¹	Eficiência relativa da grade de difração / %	Fatores de correção da fotomultip. (1)	Fatores de correção da grade de difração (2)	Fatores de correção utilizados: (1)×(2)
277,4	38,2	20,5	1,44	3,74	5,38
300,0	39,3	39,8	1,40	1,92	2,69
306,4	40,5	44,0	1,36	1,74	2,37
312,0	41,1	45,4	1,34	1,69	2,26
318,6	41,9	46,8	1,31	1,64	2,15
325,4	42,7	47,7	1,29	1,61	2,08
329,8	43,3	48,3	1,27	1,59	2,02
350,0	46,7	53,7	1,18	1,43	1,69
353,9	46,8	54,5	1,18	1,41	1,66
367,5	48,9	57,1	1,12	1,34	1,50
380,0	50,6	60,2	1,09	1,27	1,38
395,2	52,5	64,9	1,05	1,18	1,24
403,4	53,3	67,2	1,03	1,14	1,17
431,3	54,7	73,6	1,01	1,04	1,05
450,0	55,0	76,6	1,00	1,00	1,00
473,7	51,1	79,1	1,08	0,97	1,05
507,1	43,3	69,5	1,27	1,10	1,40
516,5	40,5	67,9	1,36	1,13	1,54
544,8	30,9	64,6	1,78	1,19	2,12
563,6	24,2	61,1	2,27	1,25	2,84

2.6 Medidas Experimentais Realizadas

Os dados experimentais foram obtidos com diferentes configurações do sistema mostrado na Figura 4 (pág. 17). A configuração mostrada nessa Figura será denominada de configuração de referência ou sistema de referência, pois com ela foi realizada a maior parte das medidas experimentais.

Modificações no sistema de referência foram feitas para o estudo de fatores dinâmicos envolvidos no processo de propagação da frente de chama no tubo. Estas modificações consistiram na variação do comprimento do tubo pela introdução de mais um segmento; na variação na posição da janela de quartzo; na inclusão de obstáculos à passagem da onda de choque da explosão e na variação na posição da vela automotiva que produz a descarga elétrica.

2.6.1 Mapeamento das Chamas com o Sistema de Referência

No sistema de referência o tubo tem um comprimento total de 98,6 cm, a distância entre a posição da janela de quartzo e o final do tubo é de 69,3 cm. Essa distância corresponde à distância entre a fotomultiplicadora e o fotodiodo e foi importante para a determinação da velocidade escalar média de propagação da chama no interior do tubo.

Utilizando o sistema de referência foram obtidos os mapeamentos das espécies no estado eletrônico excitado presentes na frente de chama, através de medidas de emissão nos comprimentos de onda listados na Tabela 2 (pág.24).

2.6.2 Estudo dos Fatores Dinâmicos Relativos à Propagação das Chamas no Tubo

As modificações descritas abaixo foram realizadas com o objetivo de se analisar as possíveis variações na distribuição dos radicais na frente de chama provocadas por fatores dinâmicos. Os fatores estudados são relacionados à propagação da frente de chama pelo tubo e à posição da descarga elétrica.

2.6.2.1 MODIFICAÇÃO NÚMERO 1

A primeira modificação consistiu na variação da posição da janela de quartzo ao longo do tubo. O segmento que possui a janela foi deslocado de sua posição original para uma posição mais próxima da câmara de expansão (penúltimo segmento). Com isso, a distância entre o ponto de leitura da fotomultiplicadora e do fotodiodo passou de 69,3 para 30,5 cm. O comprimento total do tubo foi mantido constante, assim como a posição de produção da descarga elétrica iniciadora da combustão.

Com essa configuração foram realizadas medidas nos comprimentos de onda que correspondem ao máximo de emissão de cada espécie estudada: 306,4 nm (OH^*); 318,6 nm (HCO^*); 395,2 nm (CH_2O^*); 431,3 nm (CH^*) e 561,5 nm (C_2^*), com a mistura B (estequiométrica).

2.6.2.2 MODIFICAÇÃO NÚMERO 2

Para este experimento a modificação anterior foi desfêita e introduziu-se um segmento extra entre o segmento com a janela de quartzo e o final do tubo, aumentando seu comprimento total em 18 cm. Com essa modificação, a distância entre a fotomultiplicadora e o fotodiodo passou de 69,3 para 87,3 cm.

Com a nova configuração foram realizadas medidas apenas com a mistura B (estequiométrica) em 431,3 nm (radical CH^*).

2.6.2.3 MODIFICAÇÃO NÚMERO 3

Utilizando o sistema com a modificação anterior, foi feita a inclusão de um anel de Nylon na extremidade final do tubo. Esse anel reduziu o diâmetro da abertura do tubo de 34 mm para 20 mm.

Com essa configuração foram realizadas medidas equivalentes às do experimento anterior: mistura B em 431,3 nm.

2.6.2.4 MODIFICAÇÃO NÚMERO 4

Esta modificação foi feita no sistema de referência, com as anteriores desfeitas.

A Figura 13 apresenta um novo segmento que foi construído para substituir o primeiro segmento do sistema, com o objetivo de alterara a posição da vela automotiva no tubo.

Com esse segmento no lugar do primeiro e com sua extremidade livre fechada por uma placa metálica, a distância entre a vela e a janela de quartzo passou de 28,4 para 18,4 cm, e a descarga elétrica passou a ser produzida a 9 cm da posição em que era produzida inicialmente. O comprimento total do tubo não foi alterado.

Com essa configuração foram realizadas medidas com a mistura B em 431,3 nm.

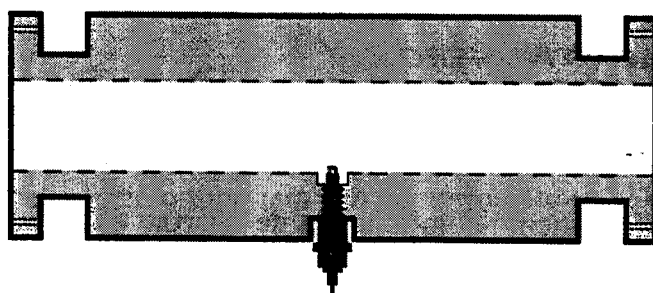


Figura 13: Representação do novo segmento com suporte para vela automotiva em posição intermediária.

2.6.2.5 MODIFICAÇÃO NÚMERO 5

A partir do sistema obtido com a modificação anterior, foi feita a inclusão de um novo segmento no início do tubo. Desta forma o tubo aumentou de 98,6 para 117,5 cm, a distância entre o ponto de descarga elétrica e o início do tubo passou de 9 para 28 cm e a distância entre a vela a janela de quartzo não foi alterado com relação ao sistema da modificação 4.

Novamente foram realizadas medidas com a mistura B em 431,3 nm.

2.6.3 Medidas Experimentais de Emissão para Validação do Modelo Computacional

Além das medidas realizadas com o sistema de referência e com as modificações mencionadas, foram realizadas medidas em um outro sistema experimental. Estas medidas foram utilizadas exclusivamente para validação da simulação computacional da cinética de combustão da mistura vapor de etanol / oxigênio.

A Figura 14 apresenta o diagrama deste sistema ^[43]. Sua fotografia é apresentada na Figura 9 (pág. 21).

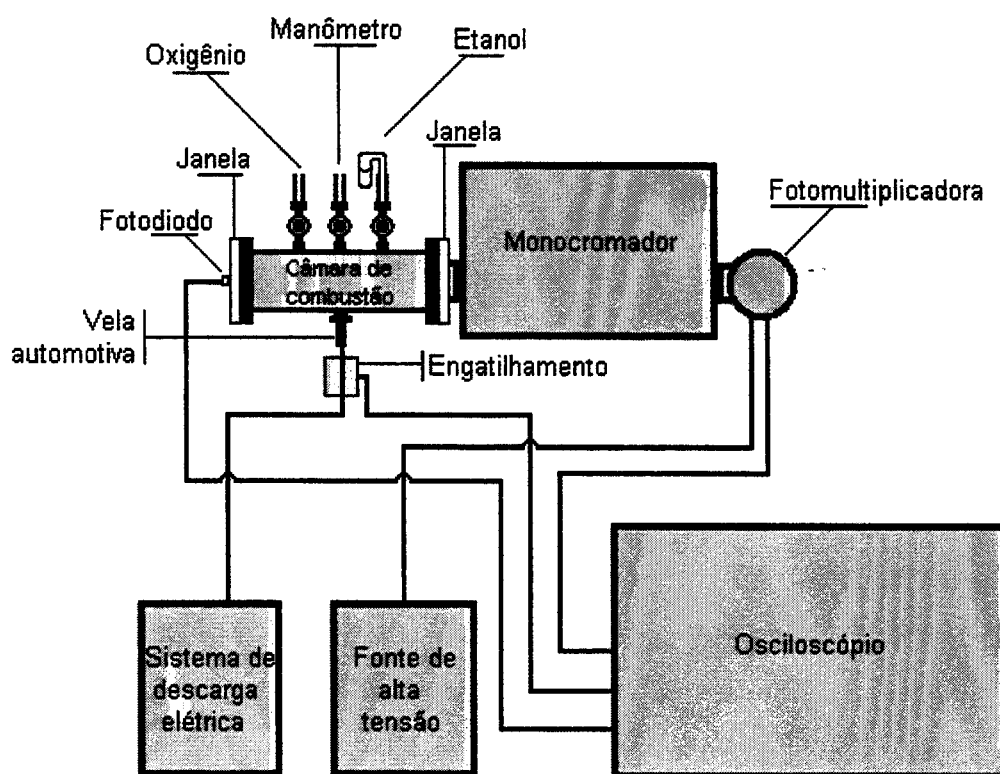


Figura 14: Diagrama do sistema utilizado para obtenção de medidas de emissão com objetivo de validação do modelo.

A câmara de combustão possui as mesmas dimensões de um dos segmentos do sistema de referência (18,9 cm de comprimento e 34 mm de diâmetro interno), e a vela para ignição da mistura é posicionada da mesma forma do segmento apresentado na

Figura 13. As janelas fixadas nas extremidades da câmara foram construídas em acrílico, transparente em toda faixa espectral analisada. Os demais componentes são idênticos aos descritos para o sistema de referência, inclusive a fita de aquecimento não representada na Figura 14.

Com esse sistema foram realizadas medidas de emissão para a mistura B (estequiométrica) nos comprimentos de onda correspondentes aos máximos de emissão de cada espécie excitada estudada: 306,4 nm (OH*); 318,6 nm (HCO*); 395,2 nm (CH₂O*); 431,3 nm (CH*) e 561,5 nm (C₂*). As fendas utilizadas no monocromador foram de 0,05 mm, que corresponde a uma resolução espectral de cerca de $\pm 0,13$ nm ^[41a].

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Dinâmica de Propagação das Chamas

3.1.1 Velocidade da Frente de Chama

A velocidade de propagação das chamas é uma característica básica, que nos fornece uma classificação importante para os processos de combustão. Estes processos podem ser classificados como: a) queimas, quando a velocidade de propagação das chamas é constante e da ordem de dezenas de metros por segundo. b) explosões, quando ocorre aceleração da frente de chama e as velocidades de propagação atingem centenas de metros por segundo. c) detonações, com velocidade de propagação da ordem de milhares de metros por segundo [3].

A determinação da velocidade de propagação das chamas foi feita a partir de medidas do início da emissão luminosa das chamas em função do seu tempo de propagação por uma parte do tubo. A parte do tubo em questão foi delimitada pela posição dos sensores fotomultiplicadora e fotodiodo, como pode ser observado na Figura 7 (pág. 20). Os dois detectores são dispositivos com tempo de resposta da ordem de nanosegundos e encontram-se ligados ao mesmo registrador (osciloscópio digital) em canais diferentes.

Com este arranjo, durante um experimento o osciloscópio registra os sinais gerados pelos dois dispositivos. O resultado pode ser observado na Figura 11 (pág. 28), que apresenta em azul a sobreposição de três registros da fotomultiplicadora, e, em preto, o registro do fotodiodo para um dos três experimentos. A diferença de tempo entre o início do registro do sinal da fotomultiplicadora e o início do registro do sinal do fotodiodo representa o tempo que a chama levou para percorrer a distância que separa os dois detectores. A partir do valor dessa distância é possível calcular a velocidade média de propagação das chamas no interior do tubo.

Além das medidas realizadas com o sistema ilustrado na Figura 7 (pág. 20), foram realizadas medidas com a janela em uma posição mais próxima do final do tubo

(modificação 1). Esta modificação permitiu determinar a velocidade média de propagação da chama em seu percurso final.

Tabela 4: Velocidades médias de propagação das chamas.

Misturas	Velocidade média Sistema de Referência	Velocidade média Modificação 1	Variação *	
	/ ms ⁻¹	/ ms ⁻¹	ms ⁻¹	%
A	389 ± 12	499 ± 21	110	28
B	468 ± 18	692 ± 43	224	48
C	420 ± 24	544 ± 35	124	30

* Diferença entre os valores medidos na situação 1 e na 2.

Os resultados das velocidades médias de propagação das chamas, apresentados na Tabela 4, permitem classificar os processos de combustão estudados na categoria das explosões. Trata-se do mesmo processo observado nos motores de combustão interna utilizados em veículos automotores, neste caso o processo é controlado no início pela propagação de chamas laminares, seguido da formação de turbulência e que leva à aceleração do processo [44].

As misturas A e C demonstraram um comportamento semelhante entre si, tanto com relação às velocidades médias de propagação medidas nas duas posições da janela de quartzo, quanto na variação de velocidade observada com as duas montagens. O aumento de velocidade média medido com a modificação 1, com relação ao medido com o sistema de referência, foi de cerca de 30 %, o que significa que a frente de chama se propaga com velocidade crescente no interior do tubo.

A mistura B destaca-se por apresentar velocidades médias de propagação maiores nas duas situações. Esta característica indica que o processo de combustão ocorreu de forma mais completa nessa mistura, gerando uma maior quantidade de espécies altamente reativas. Estas espécies são átomos livres, elétrons e, principalmente, radicais no estado eletrônico fundamental, cuja difusão para as camadas adjacentes de gás não queimado promove a continuidade do processo de combustão.

Ao efetuar a comparação entre os resultados relativos à eficiência de produção de espécies excitadas das misturas A e C com aqueles da mistura B, observou-se que a

chama produzida pela mistura B também apresentou maior abundância relativa de espécies no estado eletrônico excitado (estes resultados serão apresentados e discutidos em seção subsequente).

As medidas de quimiluminescência forneceram a abundância relativa de radicais no estado eletrônico excitado presentes nas chamas. Há poucas evidências na literatura de reações nas quais as espécies excitadas participem como reagentes (esta característica é apresentada no capítulo 4 desta Tese). Desta forma estas espécies provavelmente comportam-se como espécies inertes na reação, não sendo fundamentais para o processo de combustão em si, mas funcionam muito bem como sondas do mesmo.

O fato das velocidades medidas no final do tubo serem maiores do que as medidas no seu início indica que o movimento da chama é acelerado. Para avaliar o valor desta aceleração considerou-se que, no momento da descarga elétrica, a velocidade da frente de chama é zero. Esta aproximação, apesar de ser a única possível para o conjunto de dados experimentais, deve ser tomada com cautela por não considerar os mecanismos de iniciação das chamas e que não podem ser avaliados a partir destes experimentos. Feita esta aproximação observou-se que a reprodutibilidade dos tempos decorridos entre a descarga elétrica e o início dos registros da fotomultiplicadora não é boa. Por esse motivo os resultados obtidos apenas possibilitam uma indicação aproximada dos valores, não permitindo uma análise quantitativa.

Para a mistura B, o tempo aproximado que a chama leva para percorrer os 98,6 cm de comprimento do tubo é de 2,8 ms. O que resulta em uma aceleração de $2,5 \times 10^5 \text{ m/s}^2$.

3.1.2 Estrutura da Frente de Chama

Todos os registros obtidos, independentemente do comprimento de onda ou da mistura, apresentam duas regiões distintas de emissão, uma de zero a cerca de 1 ms (primeira frente de chama) e outra a partir de cerca de 1,5 a 3 ms (segunda frente de chama), como pode ser observado na Figura 11 (pág. 28) e também nos mapeamentos dos radicais das três misturas (Figuras 20, 22 e 24, pág. 51 a 53).

Como relatado na introdução, a frente de chama corresponde à região mais luminosa da chama. Como a luz é proveniente de espécies que são formadas no estado eletrônico excitado, pode-se também associar a região luminosa com a região onde ocorre a transformação dos reagentes em produtos, a zona de reação, já que apenas na zona de reação são formadas espécies no estado excitado [29,30].

O motivo para o aparecimento da segunda frente de chama não pode ser bem determinado. É provável que ela se deva a fatores dinâmicos, haja vista que nos experimentos realizados para validação do modelo computacional, quando o sistema era constituído por uma câmara de combustão pequena e não por um tubo longo, a segunda frente não foi observada.

A presença de emissões na segunda frente de chama indicou que nesta região também ocorreu um processo de combustão intenso, e que este pode ser até mesmo mais efetivo do que o processo observado na primeira frente de chama, uma vez que as intensidades das emissões da segunda frente foram, em média, maiores do que as da primeira. Este fato pode estar relacionado à maior temperatura e/ou pressão dos gases nesta região durante o processo de propagação da frente de chama pela massa gasosa. Apesar de não terem sido realizadas medidas da pressão e da temperatura, é razoável considerar que os gases que reagiam na segunda frente de chama já participaram das reações na primeira frente, o que resultou em uma temperatura inicial mais elevada para esta massa gasosa.

As 5 modificações no sistema de referência, apresentadas na Parte Experimental, foram feitas com o objetivo de aumentar o conhecimento sobre a origem desta segunda frente de chama, claramente separada da primeira na maioria dos experimentos. Na primeira modificação o segmento que contém a janela de análise foi colocado numa posição mais próxima do final do tubo (Tabela 5) e foram realizadas medidas nos comprimentos de onda característicos dos máximos de emissão de cada espécie excitada estudada.

Tabela 5: Variação na distância entre os detectores com a modificação 1.

Sistemas	Distância entre a janela de quartzo e o final do tubo / cm	Comprimento total do tubo / cm
Sistema de referência	69,3	98,6
Modificação 1	30,5	98,6

O Anexo 1 (pág. 114) apresenta as figuras correspondentes aos registros de intensidade de emissão em função do tempo obtidos com esta modificação (gráficos em vermelho) e os registros com o sistema de referência (gráficos em azul).

De modo geral foi observado que a primeira frente de chama apresentou-se mais intensa nas medidas realizadas no final do tubo (modificação 1), enquanto que a segunda frente de chama perdeu intensidade. Comparando os resultados entre as três misturas verificou-se que a diminuição de intensidade da segunda frente de chama foi menor para a mistura B.

Outra característica comum é que as duas frentes de chama aproximaram-se ao se deslocarem pelo tubo, o que significa que a segunda frente de chama apresentou uma aceleração maior do que a primeira.

Observou-se também variação no tempo de duração principalmente da segunda frente de chama. A definição exata do tempo de duração de cada uma das frentes depende do critério adotado. As figuras apresentadas no Anexo 1 (em azul) mostram que o comprimento das frentes é diferente para cada espécie e, em certos casos, a separação entre as duas frentes não é muito bem definida, como para o radical HCO^* na mistura A. Com o objetivo de realizar um estudo qualitativo foi decidido utilizar o radical OH^* como parâmetro para a definição aproximada do tamanho das frentes de chama nas três misturas, já que este radical apresentou a maior separação entre elas.

O critério utilizado para definir o comprimento destas regiões de emissão foi considerar o início da primeira frente quando sua intensidade de emissão atinge 10 % de sua intensidade máxima e o fim no instante em que a intensidade entre as duas frentes é a menor. Considerou-se também que o fim da primeira frente corresponde ao início da segunda, que por sua vez termina ao atingir 10 % de sua intensidade máxima. O valor 10 % foi escolhido para excluir totalmente o ruído próximo da linha de base.

De posse destes dados e das velocidades médias de propagação das chamas no sistema de referência (Tabela 4, coluna 2) foi possível calcular o comprimento destas frentes de chama para as diferentes misturas. Os resultados para as medidas realizadas com o sistema de referência são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Comprimentos das frentes de chama para as três misturas medidos no sistema de referência, tomando-se as emissões do radical OH como parâmetro.*

Misturas	Comprimento de 1ª frente de chama		Comprimento de 2ª frente de chama	
	/ ms	/ cm	/ ms	/ cm
A	0,95	35	2,21	83
B	0,69	31	2,15	97
C	0,94	38	1,70	69

Os valores dos tempos medidos são consistentes com o valor apresentado no trabalho de Cheskis ^[21], que obteve o tempo de 1,4 ms para a emissão do OH* em uma chama de H₂/ar, utilizando um sistema semelhante ao deste trabalho.

Para as medidas realizadas no final do tubo (modificação 1), cujos resultados são apresentados no Anexo 1, verificou-se que, apesar de aparentemente a primeira frente de chama não ter sido muito afetada no que se refere a sua duração temporal, devido ao aumento na velocidade de propagação (conforme mostrado na Tabela 4, pág. 37), houve um significativo aumento em seu comprimento. Por outro lado, a segunda frente de chama apresentou uma diminuição em seu comprimento. A Tabela 7 apresenta estes resultados.

Tabela 7: Comprimentos das frentes de chama para as três misturas medidos no final do tubo (modificação 1), tomando-se as emissões do radical OH como parâmetro.*

Misturas	Comprimento de 1ª frente de chama		Comprimento de 2ª frente de chama	
	/ ms	/ cm	/ ms	/ cm
A	1,23	60	1,20	59
B	0,91	62	1,11	76
C	1,16	62	0,78	42

A forma como ocorre o deslocamento da chama no interior do tubo é de extrema importância para a compreensão do fenômeno, há duas possibilidades que podem ser consideradas: na primeira admite-se que a massa gasosa permanece estática durante a sua

queima e a frente de chama propaga-se por ela; na segunda a frente de chama, ao propagar-se no interior do tubo, comporta-se como um pistão, deslocando a massa gasosa à sua frente, comprimindo-a.

As modificações de números 2 e 3 foram realizadas com o objetivo de avaliar estes dois modelos de propagação da chama no interior do tubo. Na modificação número 2 o comprimento total do tubo foi aumentado em 18 cm, o que resultou no aumento da massa gasosa a ser queimada. Caso a propagação ocorresse segundo o modelo do pistão, esta modificação no sistema deveria alterar também o resultado obtido. Na modificação número 3 foi colocado um estrangulamento no final do tubo que já havia sido aumentado. Nesse caso o que se pretendeu foi simular um aumento maior do tubo, pois com o estrangulamento a resistência ao movimento da massa de gás, provocado pela chama, iria aumentar.

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 15.

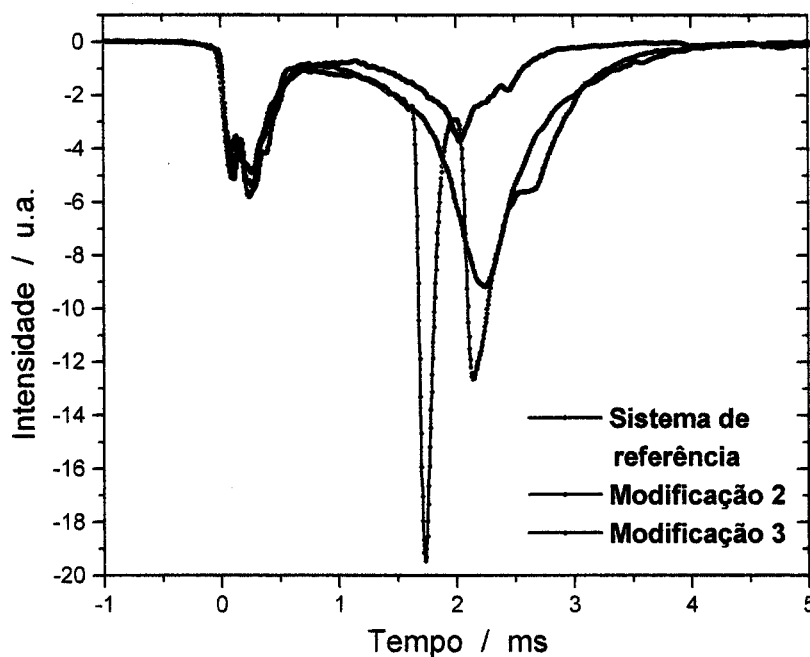


Figura 15: Comparações entre as medidas realizadas com o sistema de referência e com as modificações 2 e 3 (431,3 nm (CH^*), mistura B (estequiométrica)): azul – sistema de referência; verde – tubo com aumento; vermelho – tubo com aumento e estrangulamento.

Na Figura 15 verifica-se claramente que o processo que governa a propagação da primeira frente de chama é diferente daquele que governa a segunda. A primeira frente

não foi afetada pelas modificações, não demonstrando os efeitos que seriam esperados caso ocorresse aumento de pressão com seu movimento em direção ao final do tubo. Efeitos estes que são bastante evidentes para a segunda frente de chama.

Além do aumento de intensidade de emissão, a segunda frente de chama apresentou também alargamento e desdobramento em duas bandas bem distintas. Estes efeitos indicam o aumento de pressão na zona de reação desta frente de chama.

O fato de o aumento do tubo e seu estrangulamento não terem provocado variações na primeira frente de chama indica que esta propaga-se sem que ocorra grande movimento da massa gasosa que está sendo queimada. A reação desloca-se através das camadas da mistura gasosa não queimada sem provocar o efeito de “pistão”, que tenderia a empurrar estes gases para fora do tubo. Por outro lado, o resultado demonstra que a segunda frente de chama comporta-se como um pistão, empurrando os gases para fora do tubo.

A formação da segunda frente de chama foi inicialmente atribuída ao fenômeno de reflexão da primeira frente de chama na parede inicial do tubo, que fica a poucos milímetros da descarga elétrica. Segundo esse modelo, após o início do processo ocorreria uma expansão esférica da chama, um lado da esfera teria a direção do eixo do tubo no sentido da câmara de expansão, o outro lado se chocaria com a parede e voltaria, dando origem à segunda frente de chama.

Com o objetivo de esclarecer esta hipótese foram feitas as modificações de números 4 e 5 no sistema, também descritas na Parte Experimental. Na modificação número 4 o primeiro segmento do tubo foi substituído por outro (Figura 13, pág. 32) que permitiu a produção da descarga elétrica numa posição mais afastada da tampa no início do tubo, sem modificação no comprimento total deste. No caso de a segunda frente de chama ser realmente produzida pela reflexão da primeira frente nesta tampa seria verificado um aumento da distância entre as duas frentes de chama, já que a distância que a chama precisaria percorrer para sofrer reflexão aumentou. Com a modificação número 5 a distância entre a descarga e a tampa foi aumentada em mais 18 cm com a inclusão de mais um segmento no início do tubo, o que deveria acentuar ainda mais o efeito de

afastamento das frentes de chama. A Figura 16 apresenta os resultados obtidos com as modificações.

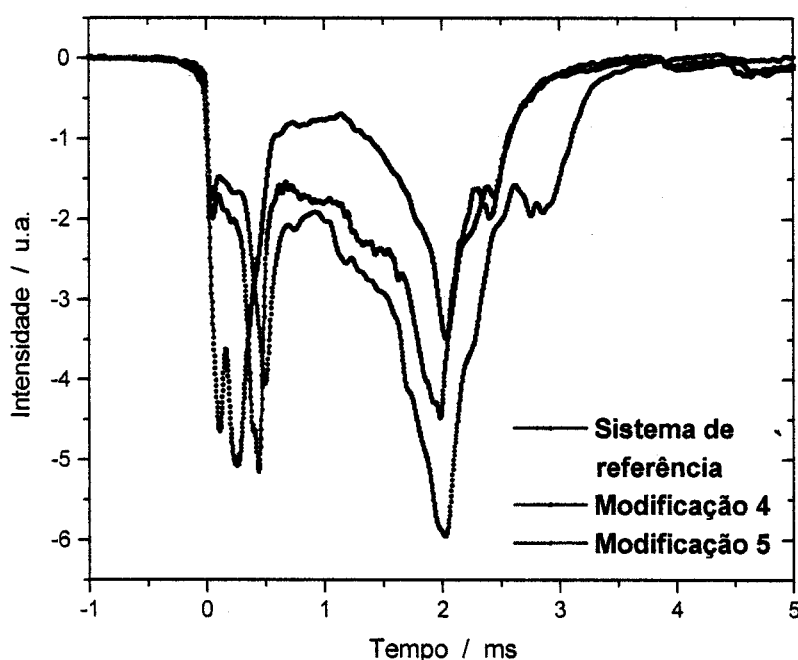


Figura 16: Comparações entre as medidas realizadas com o sistema de referência e com as modificações 4 e 5 (431,3 nm (CH*), mistura B (estequiométrica)): azul – sistema de referência; verde – descarga elétrica em nova posição; vermelho – descarga elétrica em nova posição com o comprimento do tubo aumentado.

Verificou-se que ocorreu uma alteração no formato da primeira frente de chama e também um aumento na intensidade da segunda frente de chama. Entretanto, não houve aumento na distância entre os máximos das duas frentes, pelo contrário, houve uma pequena redução desta distância.

Desta forma ficou claro que a segunda frente de chama não foi originada com a reflexão da primeira frente na parede do sistema.

A partir dos resultados obtidos com as seis diferentes configurações testadas do sistema foi possível propor um modelo que representa o processo de propagação das chamas no interior do tubo. O modelo será apresentado na forma de passos, cada passo ilustra uma etapa do processo de propagação das chamas.

1^o) O tubo encontra-se cheio de mistura combustível/comburente, uma de suas extremidades encontra-se aberta e a outra fechada. A descarga elétrica é produzida na extremidade fechada.

2^o) A chama propaga-se no início com formato esférico (apenas nos primeiros instantes após a descarga), o tamanho desta esfera cresce rapidamente até atingir as camadas gasosas mais próximas das paredes laterais do tubo.

3^o) O contato das chamas com estas camadas promove a desativação da reação nesta região, devido ao esfriamento dos gases e conseqüente desativação das espécies reativas que lá se encontram.

4^o) A porção da chama que se propaga na direção do eixo central do tubo não sofre desativação por não chocar-se com as paredes. Entretanto, apenas a região central do tubo apresenta essa característica, assim resta uma massa de combustível não queimado próxima às paredes do sistema. O gás que queima no centro do tubo constitui a primeira frente de chama, esta desloca-se sem que ocorra forte turbulência até algum ponto do tubo após a posição da janela de quartzo, por isso os experimentos feitos com as modificações 2 e 3 não registraram alteração dessa frente com relação ao sistema de referência.

5^o) Após a queima dos gases na região do eixo central do tubo, desde seu início até algum ponto após a posição da janela de quartzo, resta uma massa gasosa muito aquecida nessa região, rica em espécies reativas. A difusão desses gases para a região próxima às paredes do sistema, onde permanecem os gases não queimados, dá origem a um segundo processo de queima, que é muito efetivo no início do tubo pois a quantidade de gases não queimados é grande.

6^o) Enquanto forma-se a segunda frente de chama no início do tubo, a primeira propaga-se na região final do mesmo, onde passou a apresentar turbulência e aumento de sua intensidade. Nesse ponto ela consome praticamente todo o combustível, mesmo aquele que estava próximo às paredes, devido à turbulência. Isso pode ser verificado

pelos resultados apresentados no Anexo 1 e nas Tabelas 6 e 7 (pág. 41), onde observa-se o aumento de sua intensidade de emissão e o aumento de sua duração (ou comprimento). No instante em que esta frente de chama passou a apresentar turbulência houve a transição de um simples processo de queima para o processo explosivo.

7^a) A segunda frente de chama, que iniciou-se de forma turbulenta e com uma intensidade maior do que a primeira, desloca-se empurrando a massa gasosa à sua frente. Por isso foi fortemente influenciada com as modificações 2 e 3 do sistema. Esta frente de chama perde intensidade ao atingir o final do tubo, devido à menor quantidade de combustível disponível naquela região, como pode ser constatado pela sua baixa intensidade de emissão mostrada nos gráficos em vermelho do Anexo 1, e pelo seu menor comprimento como indicado nas Tabelas 6 e 7 (pág. 41).

3.2 Quimiluminescência das Chamas

3.2.1 Correlação entre a Intensidade de Emissão e a Taxa de Formação das Espécies Excitadas

As medidas da quimiluminescência característica de cada um dos radicais excitados estudados, que permitiram o seu mapeamento nas frentes de chama, mostravam que ela apresenta uma duração da ordem de 3 ms e uma significativa variação de intensidade.

O tempo de meia vida para o decaimento radiativo dos radicais OH^* , CH_2O^* , CH^* e C_2^* é de aproximadamente 1 μs e no caso do radical HCO^* é de 30 ps, conforme será apresentado no capítulo 4 desta Tese. A luz emitida é consequência desta desativação radiativa e competem com ela a desativação colisional e a autoabsorção.

Durante a realização da simulação computacional da cinética de combustão, cujos resultados serão apresentados em capítulo subsequente, verificou-se que, para as espécies excitadas, a rota de decaimento não radiativo apresentou constantes de velocidade

maiores do que a rota radiativa, com exceção do HCO^* devido ao seu curto tempo de meia vida.

A velocidade de desativação colisional depende da concentração das espécies que colidem com a espécie excitada, em última análise da frequência de colisão.

No caso das combustões estudadas, como temos o mesmo valor de pressão inicial para todas as misturas e a combustão de etanol não provoca uma grande variação entre o número de mols dos reagentes e dos produtos, pode-se considerar que a participação da desativação colisional no processo de desativação das espécies excitadas é aproximadamente a mesma para todas as combustões estudadas e sobre todas as espécies, exceto sobre o HCO^* , que apresenta um tempo de meia vida muito curto e, por isso mesmo, não sofre desativação colisional.

As considerações acima permitem correlacionar a variação da intensidade de emissão de um radical excitado com a variação da velocidade de formação deste radical, pois a velocidade do processo de desativação radiativa é muito maior do que a velocidade das reações que resultam na formação do radical.

Assim, pode-se considerar que o número de fótons emitidos em cada intervalo de tempo está relacionado à velocidade de formação do radical naquele intervalo de tempo, ou seja, a variação da intensidade de emissão de luz representa a variação da velocidade do processo de formação do radical, sua taxa de formação ao longo do processo de combustão.

Concluindo, se um valor para a intensidade de emissão de uma espécie no instante X é maior do que no instante Y, significa que a velocidade de formação daquela espécie é maior no instante X do que no instante Y.

As características do processo de combustão e a correlação entre a taxa de formação de um radical excitado com a intensidade de emissão a ele associada, permitem também obter informações sobre a quantidade formada deste radical durante o processo de combustão. Esses dados possibilitam a comparação da eficiência de transformação dos reagentes nestes radicais em função das condições nas quais o processo de combustão ocorre.

3.2.2 Mapeamento de Espécies Excitadas nas Chamas

3.2.2.1 SUPERFÍCIES

A Figura 11 (pág. 28), apresentada na Parte Experimental, mostra, em vermelho, um gráfico que representa as intensidades médias de emissão em função do tempo, obtidas a partir de três registros de explosões individuais em um comprimento de onda e para uma das três misturas. Para cada mistura estudada foram obtidos vinte gráficos equivalentes para vinte comprimentos de onda diferentes, usando-se exclusivamente o sistema de referência. Estes vinte gráficos permitem, pelo seu ordenamento em comprimentos de onda crescentes, obter-se uma superfície tridimensional, que relaciona a intensidade de emissão, no eixo z, com o tempo e o comprimento de onda no plano x, y.

As Figuras 17, 18 e 19 representam estas superfícies para as misturas A, B e C, respectivamente.

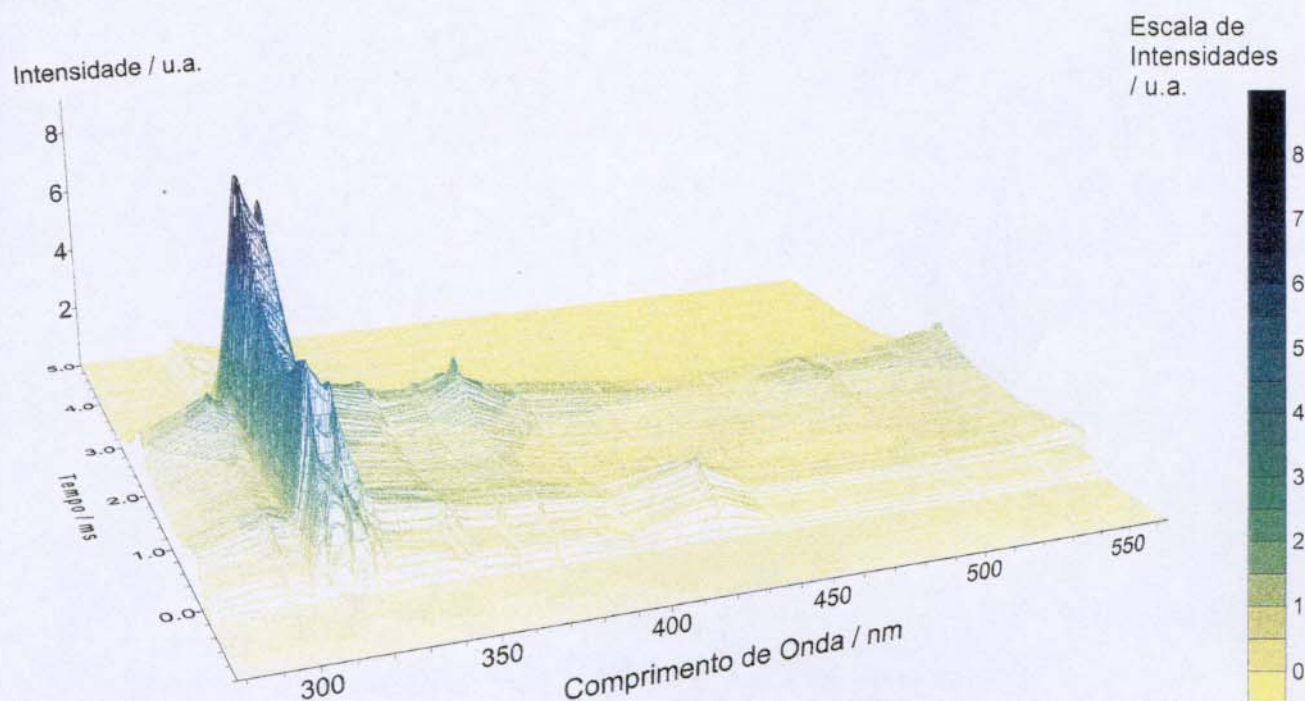


Figura 17: Superfície tridimensional que representa os resultados obtidos para a mistura A (subestequiométrica).

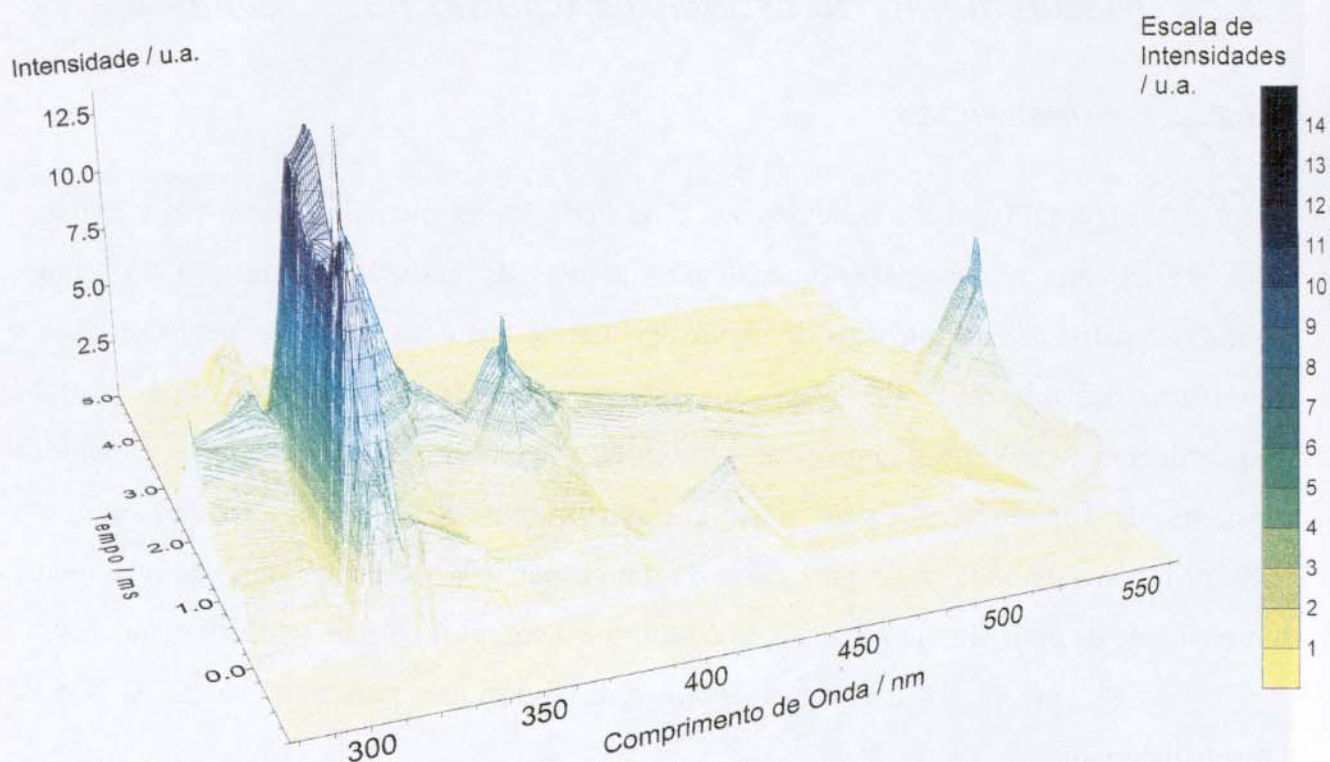


Figura 18: Superfície tridimensional que representa os resultados obtidos para a mistura **B** (estequiométrica).

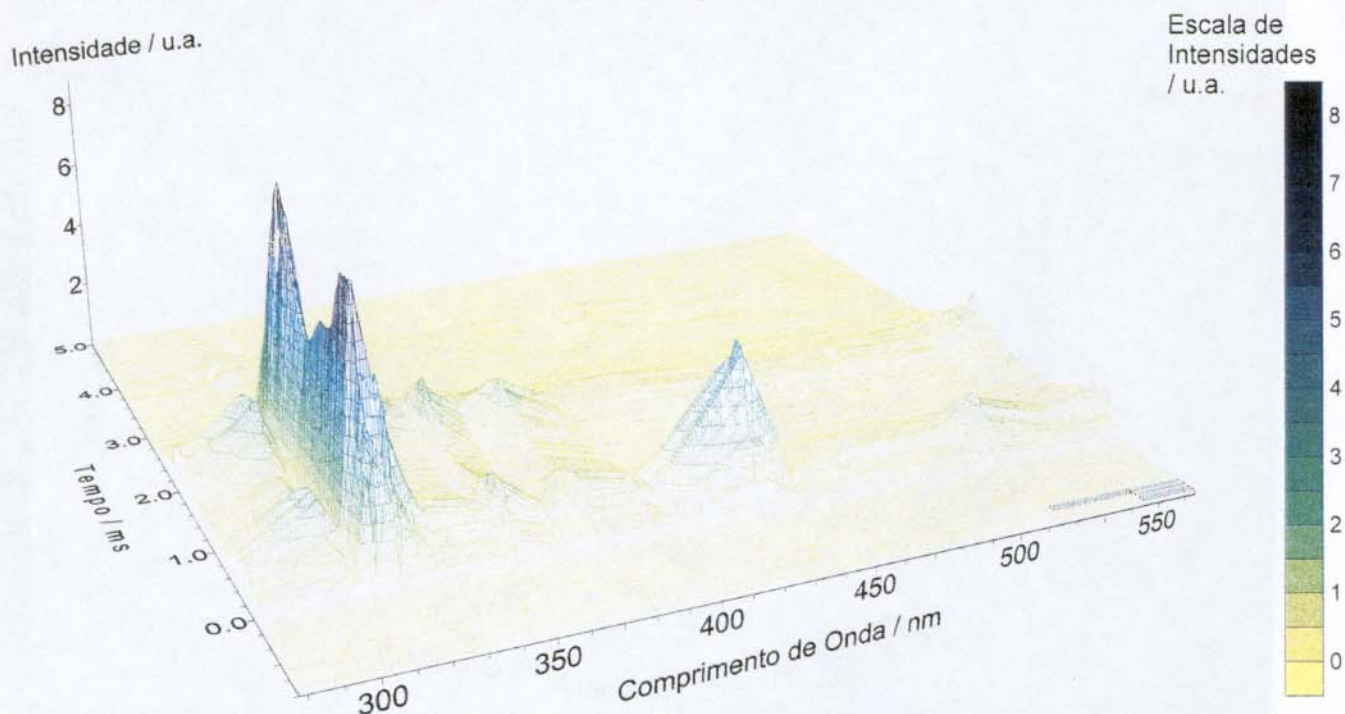


Figura 19: Superfície tridimensional que representa os resultados obtidos para a mistura **C** (sobreestequiométrica).

3.2.2.2 CURVAS DE NÍVEL

Para facilitar a análise das superfícies mostradas nas Figuras 17, 18 e 19, foram geradas curvas de nível que as representam e que são mostradas nas Figuras 20, 22 e 24.

As curvas de nível foram montadas de forma que as maiores intensidades foram representadas pela cor vermelha e as menores, pela amarela. As linhas de contorno representam os pontos com mesma intensidade e a variação de intensidade entre elas é sempre constante num mesmo gráfico.

A elevada intensidade de emissão registrada para a mistura B, comparada àquelas registradas para as misturas A e C, impossibilitou que fossem usadas as mesmas escalas nas três Figuras. Assim, a diferença de intensidade entre as curvas de nível na Figura 22 é de uma unidade, enquanto que nas Figuras 20 e 24 é de meia unidade.

Uma característica comum entre todas estas Figuras é que a região entre 300 e 350 nm apresenta as emissões mais intensas. Para resolver melhor as bandas presentes nesta parte do espectro, foi realizado um número maior de medidas experimentais nesta região. Isto possibilitou que esta parte de gráfico fosse expandida para um estudo mais detalhado. As ampliações são apresentadas nas Figuras 21, 23 e 25.

Nas superfícies apresentadas, bem como nas respectivas curvas de nível, pode-se verificar que acima de 550 nm há um aumento pronunciado de intensidade na emissão registrada. Entretanto, nessa região do espectro a eficiência da fotomultiplicadora é reduzida, sendo necessária a utilização de fatores de correção com valores elevados, que podem apresentar erros igualmente elevados. Devido à essa limitação experimental, as emissões acima de 550 nm não serão consideradas nas análises dos resultados.

A compreensão das figuras mostradas a seguir é facilitada se estas forem consideradas como se fossem fotografias das chamas propagando-se, da direita para a esquerda, através de uma mistura gasosa estática. Assim, a parte clara da extremidade esquerda representa os gases que ainda não foram queimados, a parte mais escura na região central representa a chama e a parte clara da extremidade direita representa os gases já queimados.

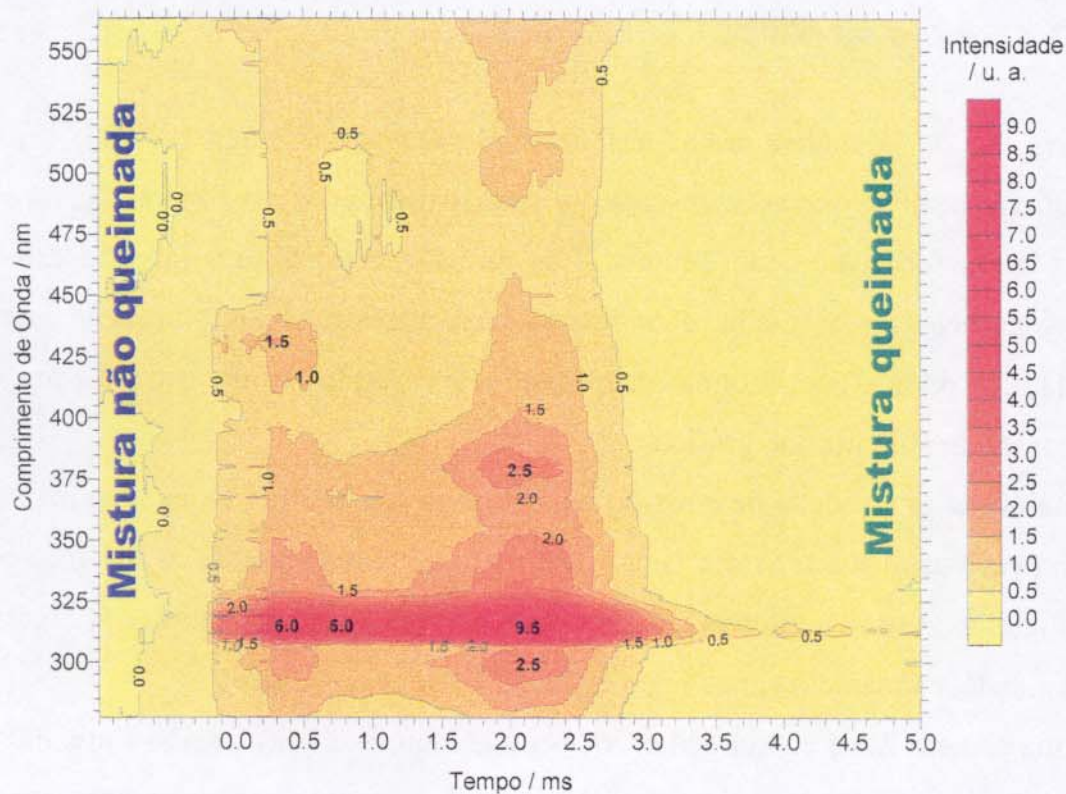


Figura 20: Curvas de nível obtidas a partir dos resultados da mistura A (subestequiométrica).

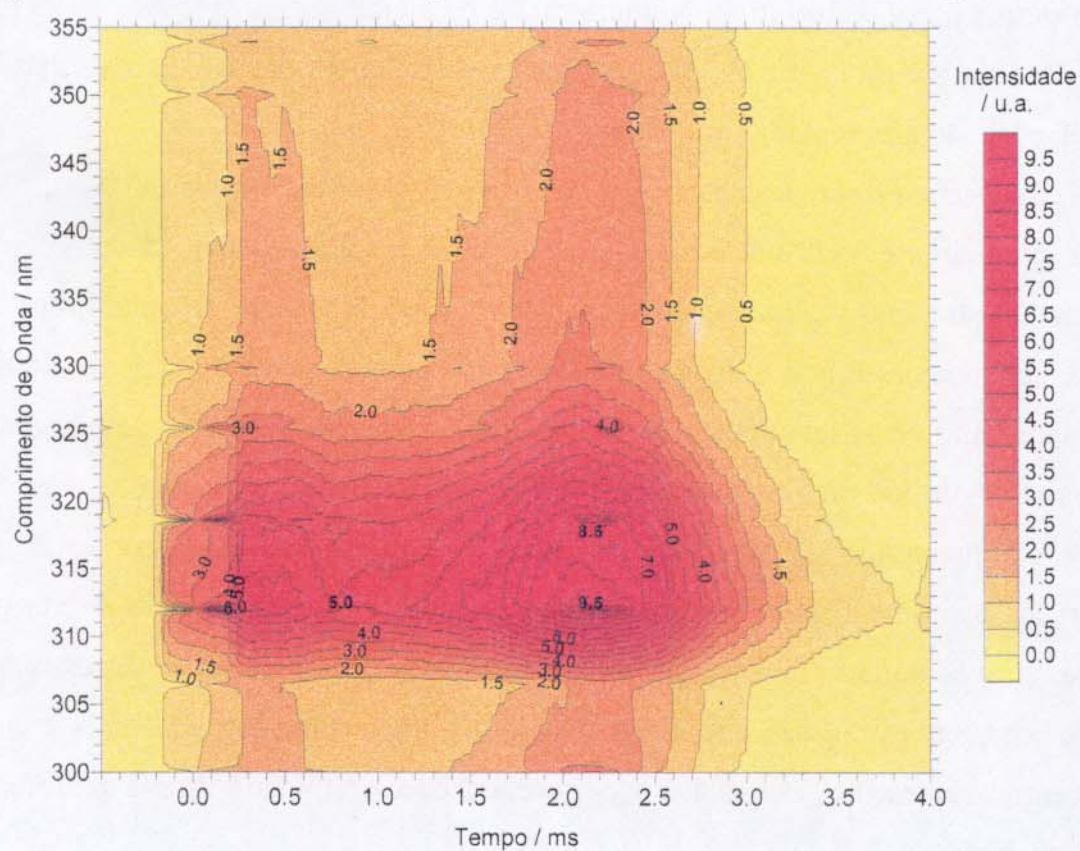


Figura 21: Ampliação da Figura 20 na região entre 300 e 350 nm. Resultados da mistura A (subestequiométrica).

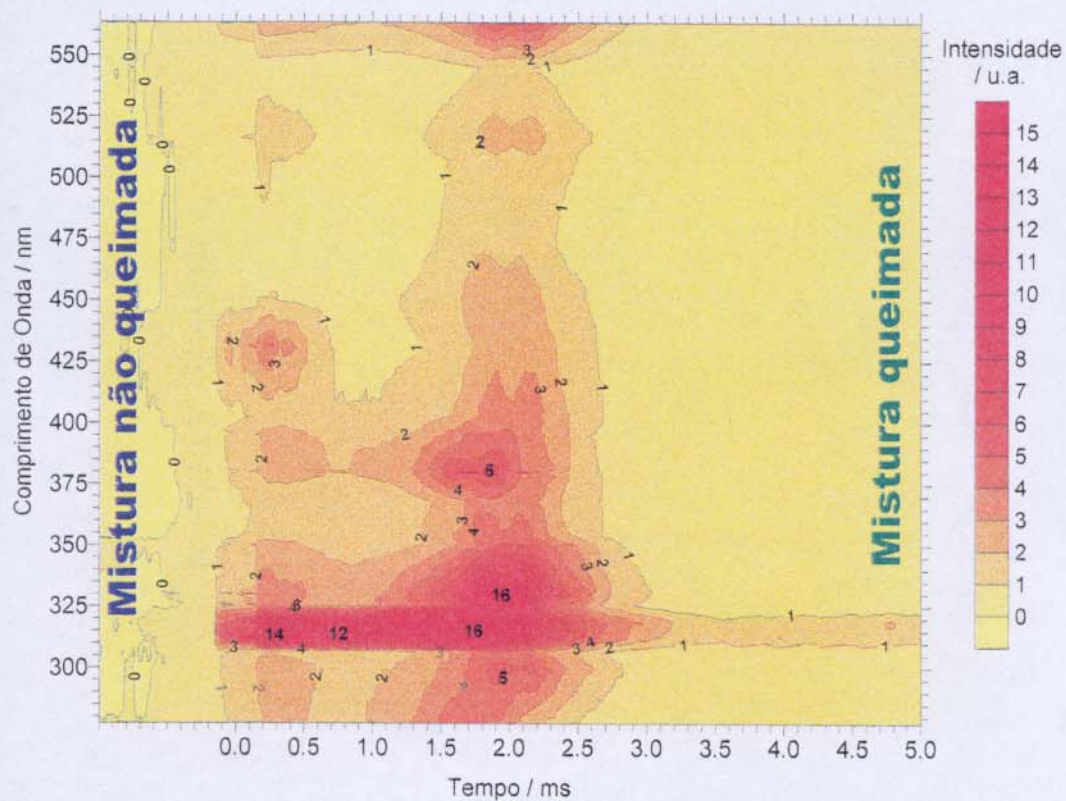


Figura 22: Curvas de nível obtidas a partir dos resultados da mistura **B** (estequiométrica).

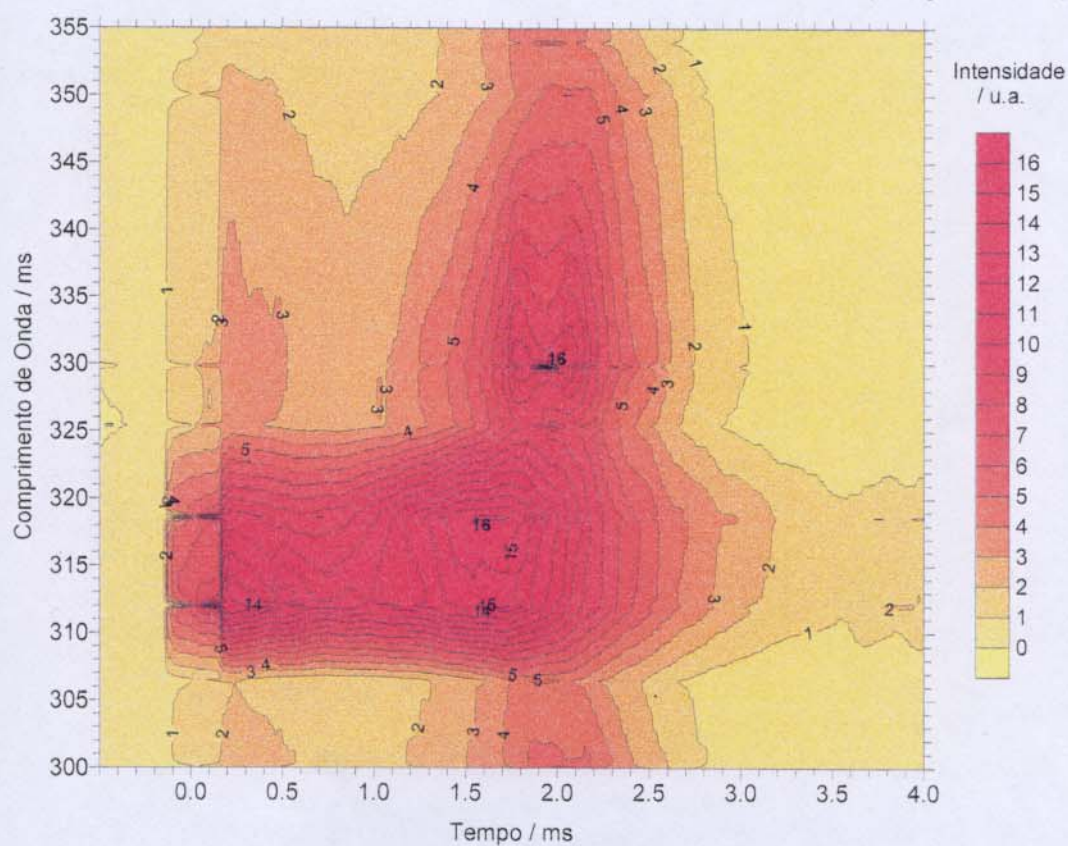


Figura 23: Ampliação da Figura 22 na região entre 300 e 350 nm. Resultados da mistura **B** (estequiométrica).

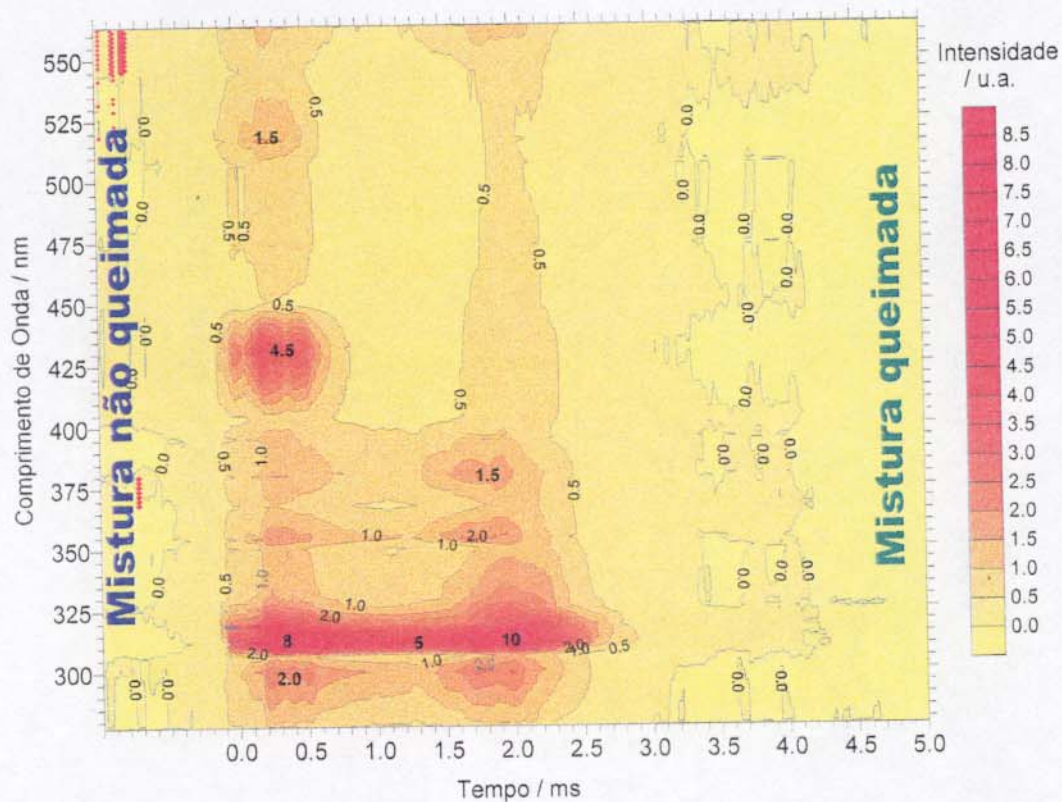


Figura 24: Curvas de nível obtidas a partir dos resultados da mistura C (sobrestequiométrica).

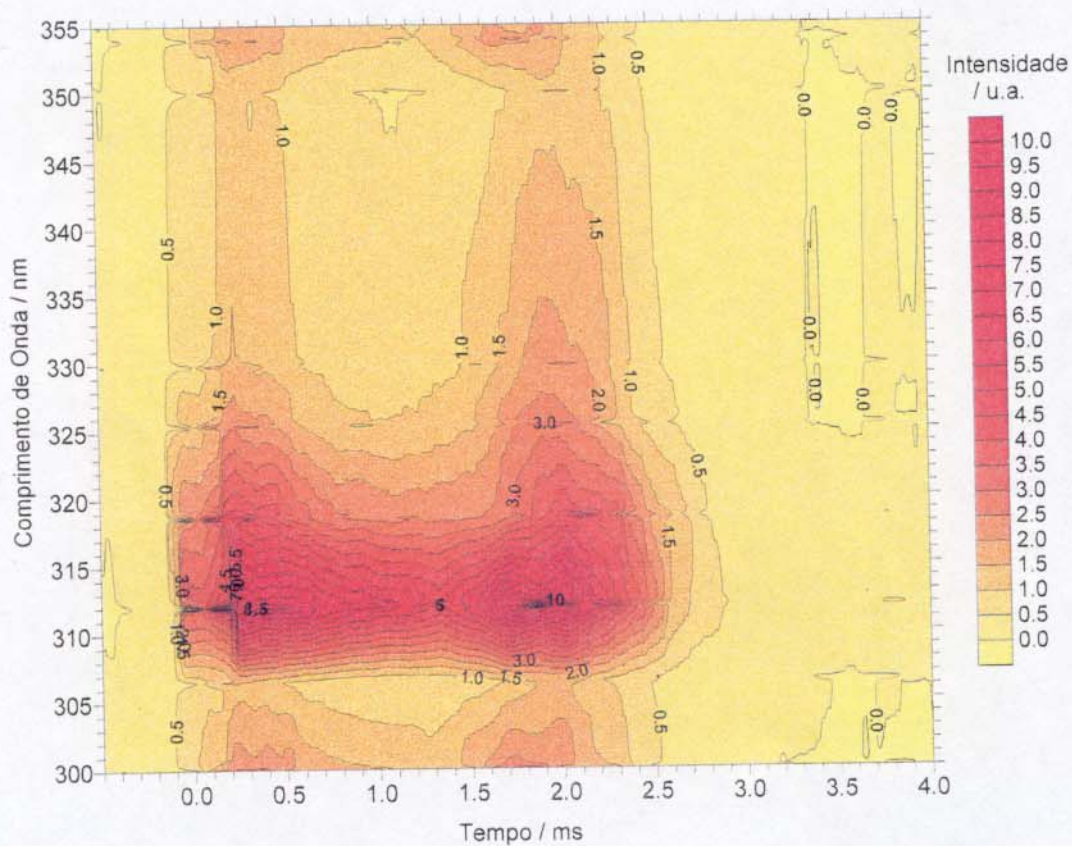


Figura 25: Ampliação da Figura 24 na região entre 300 e 350 nm. Resultados da mistura C (sobrestequiométrica).

3.2.3 Análise dos Resultados

3.2.3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Na construção das superfícies que representam a distribuição dos radicais nas duas frentes de chama foram realizadas medidas na faixa espectral entre 277 e 560 nm. Dentro dessa faixa a região entre 300 e 350 nm é muito rica em emissões, como pode ser observado nas Figuras 20 a 25.

As emissões presentes nessa região pertencem principalmente às espécies OH^* e HCO^* , também há duas bandas de emissão de CH^* . Devido ao elevado número de bandas de emissão e de suas respectivas estruturas vibrônicas existe a possibilidade de estar ocorrendo sobreposição de bandas nessa região, fato que pode comprometer as medidas realizadas.

A Figura 26 representa por linhas os máximos das bandas de emissão da estrutura vibrônica dos espectros dos radicais excitados ^[1], bem como os comprimentos de onda onde foram realizadas as medidas experimentais. A região espectral entre 420 e 560 nm não está representada por não haver sobreposição das emissões dos radicais CH^* e C_2^* acima de 400 nm.

Apesar das medidas experimentais terem sido realizadas com um monocromador equipado com fendas de 0,28 mm, que resultou em uma resolução espectral de $\pm 0,40$ nm, algumas das medidas experimentais foram feitas em posições onde pode estar ocorrendo sobreposição das emissões dos radicais OH^* e HCO^* . Para avaliar essa possibilidade de sobreposição, cada uma das medidas realizadas nessa região será analisada na Tabela 8.

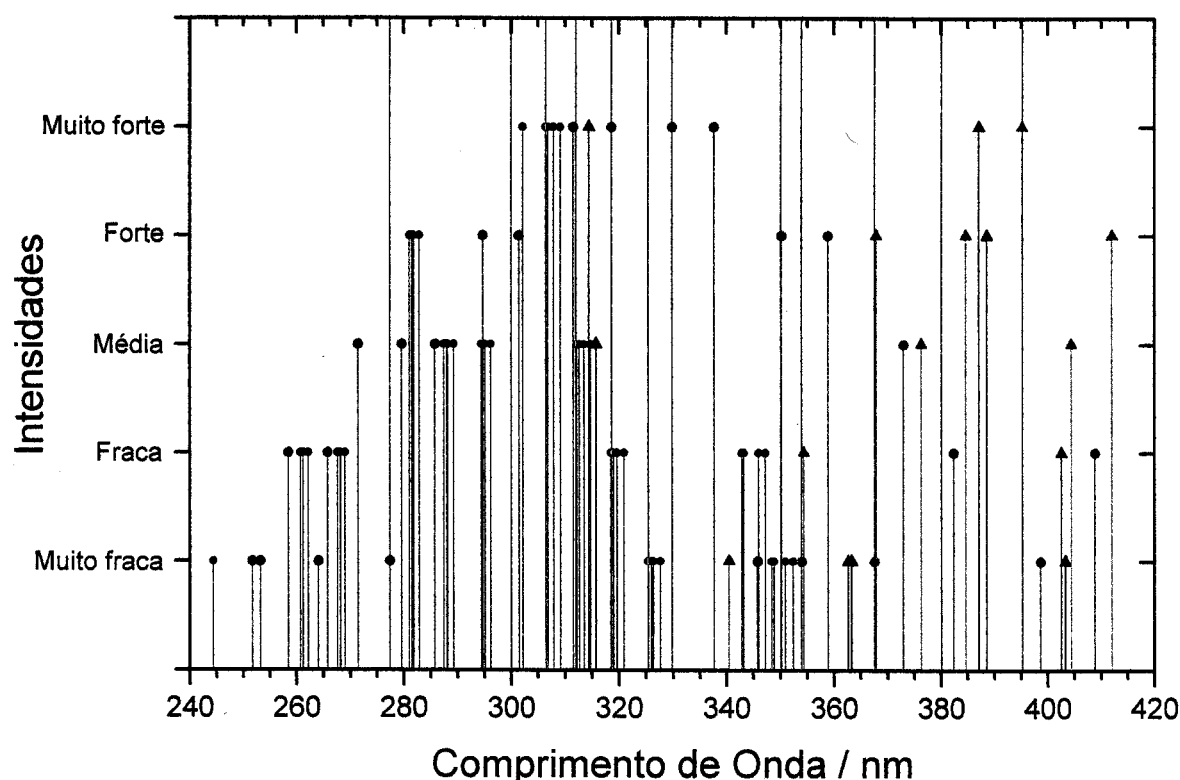


Figura 26: Emissões de espécies excitadas em chamas na região entre 240 nm e 420 nm ^[1]. As linhas (exceto as verdes) representam o comprimento de onda das emissões mais intensas de cada banda, sua estrutura rotovibracional não encontra-se representada. A altura das linhas representa sua intensidade relativa. As cores correspondem às seguintes espécies: **vermelho** = OH^* - degradado para o vermelho; **azul** = HCO^* - degradado para o vermelho; **preto** = CH^* - degradado para o violeta; **laranja** = CH_2O^* - degradado para o vermelho. As linhas verdes representam os comprimentos de onda medidos experimentalmente.

Da análise dos comentários da Tabela 8 verifica-se que as medidas em 312,0 e 353,9 nm apresentam forte influência de mais de uma espécie. As medidas em 318,6, 350,0 e 367,5 apresentam influência de duas espécies, mas uma delas é fraca ou muito fraca, de forma que podem ser consideradas com algumas restrições.

As medidas em 306,4 e 329,8 nm foram consideradas as mais representativas para as emissões dos radicais OH^* e HCO^* , respectivamente, por não haver nestes comprimentos de onda emissões de outros radicais presentes na explosão.

Tabela 8: Avaliação dos comprimentos de onda utilizados no mapeamento das emissões quimiluminescentes, com relação à possibilidade de sobreposição de bandas.

λ / nm	Comentário
277,4	Corresponde a uma emissão muito fraca do HCO^* , sem sobreposição do OH^* .
300,0	Valor próximo a uma emissão muito forte de OH^* e de outra emissão forte de HCO^* , porém a mais de 0,4 nm de ambas.
306,4	Corresponde a uma emissão muito forte de OH^* , sem sobreposição de outras emissões.
312,0	Valor suficientemente próximo de uma emissão muito forte do HCO^* e de outra emissão média do OH^* para que ocorra sobreposição de ambas, há também uma emissão muito forte de CH^* a apenas 2,4 nm degradada para o violeta.
318,6	Corresponde a uma emissão muito forte do HCO^* e a outra fraca do OH^* , porém a contribuição do OH^* é pequena por ser uma emissão fraca. As emissões próximas de CH^* não representam problema por serem degradadas para o violeta.
325,4	Corresponde a uma emissão muito fraca do OH^* , sem sobreposição de outras emissões.
329,8	Corresponde a uma emissão muito forte do HCO^* , sem sobreposição de outras emissões.
350,0	Corresponde a uma emissão forte do HCO^* e existe uma emissão muito fraca de OH^* nas proximidades, com possibilidade de sobreposição.
353,9	Corresponde a uma emissão muito fraca do HCO^* , há uma emissão muito fraca de OH^* a 1,2 nm e também há uma emissão fraca de CH_2O^* a 0,5 nm. Possivelmente ocorre sobreposição de ambas.
367,5	Corresponde a uma emissão forte de CH_2O^* e a outra emissão muito fraca do HCO^* .
380,0	Valor próximo a uma emissão fraca de HCO^* (2,3 nm).
395,2	Corresponde a uma emissão muito forte de CH_2O^* , sem sobreposição de outras.

3.2.3.2 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES EXCITADAS NAS CHAMAS

A distribuição espacial dos radicais excitados nas duas frentes de chama, que se propagam pelo tubo de combustão do sistema de referência, está mostrada nas Figuras 20, 22 e 24, as quais representam, na forma de curvas de nível, o mapeamento desta distribuição espacial.

O primeiro resultado que se obtém ao analisar este mapeamento é a existência de duas zonas de reação claramente separadas: a primeira com duração temporal de 0 a 1 ms após o início do registro da quimiluminescência e a segunda com duração temporal de 1,5 a 3 ms.

As duas frentes de chama são muito bem definidas quanto a sua duração temporal para os radicais CH_2O^* , CH^* e C_2^* (emissões entre 360 e 390 nm; 410 e 450 nm; 500 e 530 nm, respectivamente, como indicadas por seus máximos na Tabela 2, pág. 24). No entanto, para os radicais OH^* e HCO^* (emissões entre 305 e 325 nm) esta separação não é muito bem definida, como pode ser melhor observado nas Figuras 21, 23 e 25, que representam as ampliações desta região espectral.

O mapeamento dos radicais excitados mostra a simultaneidade da formação de todos eles em cada uma das frentes de chama, o que é indicado pela coincidência temporal dos máximos de emissão. Os radicais OH^* e HCO^* são produzidos com uma taxa de formação elevada por toda a extensão da chama, fato que, associado à sobreposição espectral de suas bandas de emissão, é provavelmente o responsável pela falta de definição entre a primeira e segunda frentes de chama para estes radicais.

Os radicais CH_2O^* , CH^* e C_2^* , apesar de apresentarem seus máximos de emissão temporalmente coincidentes nas duas frentes de chama, apresentam uma taxa de formação significativa apenas na região central de cada uma das frentes de chama.

Apesar das diferenças entre os mecanismos propostos para a propagação das frentes de chama e das diferentes velocidades de propagação, o mapeamento dos radicais excitados mostra uma duração temporal muito semelhante para as duas frentes de chama nas três misturas estudadas.

3.2.3.3 ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE FORMAÇÃO DOS RADICAIS NAS CHAMAS

Com o objetivo de se realizar a quantificação dos radicais formados nas chamas, o que permitiria uma análise mais criteriosa dos resultados, foi realizada a integração das curvas médias de intensidade de emissão em função do tempo, conforme ilustrado na Figura 11 (pág. 28).

A integração de cada curva representativa da emissão de luz em função do tempo, no comprimento de onda correspondente ao máximo de emissão de cada um dos radicais excitados, foi realizada em dois intervalos, com o objetivo de obter-se a área correspondente a cada uma das frentes de chama. Utilizou-se o programa Microcal ORIGIN (versão 5.0) para este cálculo.

Como foi discutido no item 3.1.2, ocorre uma variação no comprimento das frentes de chama para as diferentes misturas e diferentes radicais, entretanto decidiu-se adotar um critério comum para todas as curvas que seriam submetidas à integração, com o objetivo de manter-se uma homogeneidade no tratamento destes resultados. Dessa forma foi utilizado o intervalo de tempo entre 0 e 1 ms para a integração que representaria a primeira frente de chama e o intervalo entre 1,5 e 3 ms para representar a segunda frente de chama. O valor de cada integração representa a quantidade de radicais formados no respectivo intervalo de tempo.

A necessidade de fixar estes intervalos deve-se ao fato de que a separação entre a primeira e a segunda frentes de chama nem sempre é clara, como pode ser observado no Anexo 1, e a posição do ponto de menor intensidade entre as duas frentes de chama varia em função da espécie luminescente e da composição da mistura analisada. Para a definição de um intervalo de integração aplicável para todas as curvas e que permitisse uma avaliação qualitativa da eficiência de produção das espécies excitadas, foi descontado um intervalo de tempo de 0,5 ms que separa as duas frentes de chama.

A área sobre as curvas de intensidade de emissão em função do tempo foram calculadas sempre a partir de 1/10 da altura total da curva, descartando-se o décimo próximo da linha base, com o objetivo de evitar-se a inclusão de ruídos no cálculo das áreas.

Cada uma das áreas calculadas pode ser correlacionada com a quantidade total formada de um determinado radical excitado. Para permitir a comparação entre as áreas das diferentes misturas e correlacionar a quantidade de radicais formados na combustão de cada uma delas, as áreas medidas foram divididas pelo número de mols de etanol efetivamente queimados durante o processo. Desta forma, a quantidade de um determinado radical formado por mol de etanol queimado pode fornecer informações sobre a eficiência de formação deste radical e como esta eficiência muda com a composição da mistura e pressão parcial dos reagentes.

O Anexo 2 (pág. 119) apresenta um estudo realizado por GC-MS com o objetivo de determinar a existência ou não de resíduo de etanol depois da queima. Este estudo demonstrou que para as misturas A e B não há resíduo apreciável, mas que para a mistura C existe um resíduo de cerca de 10 % da quantidade inicial de etanol (Tabela 11, pág. 130).

A Tabela 12 (pág. 131), do mesmo anexo, apresenta os resultados do cálculo do número de mols de etanol presentes em 1 litro de cada uma das três misturas estudadas. Para a mistura C o resultado corresponde a 90 % do total, uma vez que 10 % não queimou. Estes valores de números de mols foram usados para normalizar as áreas medidas, de modo que estas passassem a ser grandezas que representassem a quantidade total de um determinado radical formado por 1 mol de etanol queimado. A Tabela 9 apresenta os valores obtidos.

Tabela 9: Áreas dos registros de emissão dos radicais divididas pela quantidade de etanol queimado.

Curvas Analisadas λ / nm	Áreas das curvas em u.a. / mols de etanol queimado					
	Mistura A ($\phi=0,21$)		Mistura B ($\phi=0,33$)		Mistura C ($\phi=0,45$)	
	0 a 1 ms	1,5 a 3 ms	0 a 1 ms	1,5 a 3 ms	0 a 1 ms	1,5 a 3 ms
OH* - 306,4	5	9	3	10	2	3
HCO* - 329,8	6	10	4	23	2	4
CH ₂ O* - 395,2	3	7	5	9	2	2
CH* - 431,3	4	4	5	5	5	0
C ₂ * - 516,5	2	4	3	5	2	1
Total	20	34	20	52	13	10

A Figura 27 representa de forma gráfica os dados apresentados na Tabela 9.

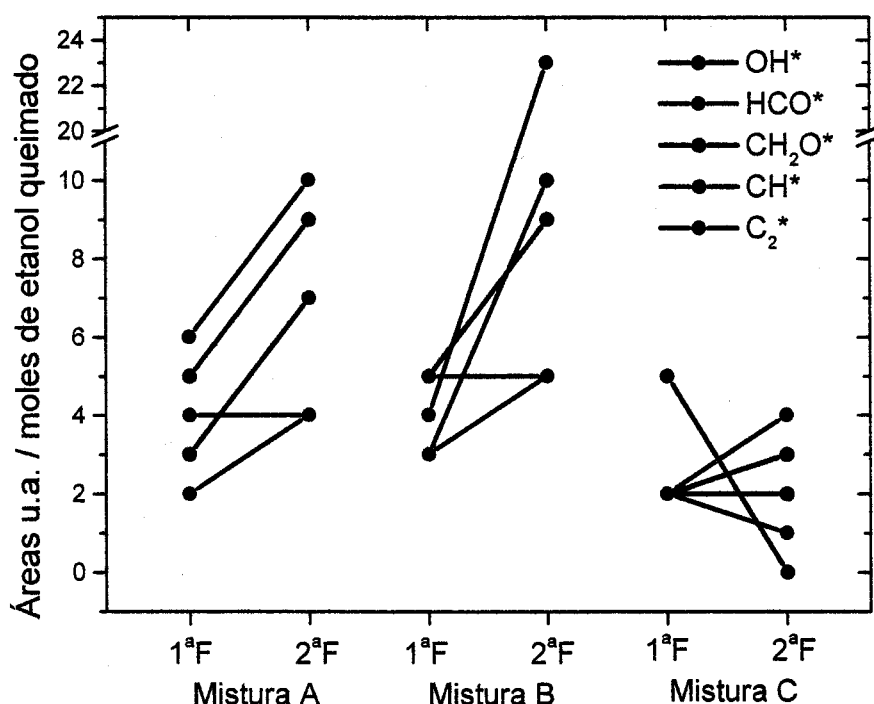


Figura 27: Representação gráfica das áreas apresentadas na Tabela 9. No eixo das abcissas os símbolos 1ªF e 2ªF representam a primeira frente de chama e a segunda frente de chama, respectivamente. Cada cor representa um dos radicais, conforme indicado. Observar que há uma quebra na escala do eixo das ordenadas.

A Tabela 9 e a Figura 27 mostram o comportamento da eficiência de transformação do etanol em cada um dos radicais excitados nas duas frentes de chama e em função da composição das misturas. O somatório das eficiências de todos os radicais, em cada frente de chama, representa a eficiência total dessa frente com relação às demais.

A primeira característica que pode ser observada na Tabela 9 é que a primeira frente de chama das misturas A e B apresentaram a mesma eficiência na produção dos radicais. A mistura C não acompanhou este rendimento, produzindo menores quantidades totais dos radicais tanto na primeira quanto na segunda frentes de chama.

Ao comparar-se as eficiências da segunda frente, verificou-se que a mistura B destacou-se ao apresentar um valor muito superior aos demais. Esse destaque deve-se ao radical HCO*, que apresentou um rendimento muito acima da média de todas as outras espécies excitadas.

Este resultado está de acordo com as medidas de velocidade de propagação das chamas apresentadas na Tabela 4 (pág. 37), as quais demonstraram que a mistura B também apresentou as maiores velocidades de propagação. Além da maior velocidade a mistura B também apresentou a maior velocidade da frente de chama enquanto a mesma se deslocava pelo tubo. Pela Tabela 4 verifica-se que o aumento de velocidade entre o início e no final do tubo para a mistura B foi de cerca de 50 %, enquanto que para as demais misturas este aumento foi de 30 %.

A intensidade de emissão observada na segunda frente da mistura B pode estar relacionada com este fato. O grande aumento na taxa de reação no momento da formação da segunda frente, no início do tubo, pode ter ocasionado um aumento de pressão nessa região do sistema. Este instante coincide com a chegada da primeira frente ao final do tubo, assim o aumento de pressão, ao se propagar pelo tubo, seria responsável pela maior velocidade da chama no seu final.

A análise da eficiência na formação de cada um dos radicais isoladamente pode fornecer outras informações úteis na avaliação dos resultados.

Comparando-se as eficiências de formação dos radicais OH^* e HCO^* na primeira frente de chama das três misturas, verificou-se que ocorre diminuição da eficiência seguindo a tendência de diminuição da quantidade relativa inicial de oxigênio. A mistura A, que possui a maior proporção de oxigênio, apresentou a maior eficiência de formação destes radicais. Este resultado indicou que os mecanismos de formação destes dois radicais são dependentes da concentração de O_2 no meio reacional.

A comparação das eficiências de formação dos radicais OH^* e HCO^* entre a primeira e segunda frentes de chama, demonstrou que ocorre aumento desta eficiência da primeira para a segunda frente nas três misturas. Observou-se também que na mistura B o aumento de eficiência de formação dos radicais é mais pronunciado, especialmente para o HCO^* , que apresentou um valor muito alto.

O radical CH^* apresentou variações na sua eficiência de formação que o diferencia dos demais. Ele é a única espécie que apresentou aproximadamente os mesmos rendimentos nas duas frentes de chama das misturas A e B e na primeira frente da mistura C.

Além dessa característica, verificou-se que o enriquecimento da mistura com etanol, acima da quantidade estequiométrica, produz uma diferença drástica entre os rendimentos de CH^* das duas frentes de chama, pois na segunda frente de chama da mistura C a produção do radical foi praticamente suprimida.

As espécies CH_2O^* e C_2^* apresentam variações de eficiência semelhantes entre si. Observou-se que a mistura estequiométrica representou a maior eficiência na sua produção nas duas frentes de chama. Tanto o enriquecimento quanto o empobrecimento da mistura com etanol reduziram esta eficiência, sendo que o enriquecimento produziu os efeitos mais danosos, reduzindo em maior proporção as eficiências de formação.

Depreende-se da análise dos resultados apresentados que os mecanismos que levam à formação das espécies excitadas estudadas são influenciados de forma diferente pelas variações de composição das misturas gasosas. A realização da simulação computacional da cinética de combustão de uma destas misturas possibilitará uma melhor interpretação destes resultados.

Capítulo 4

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA CINÉTICA DE COMBUSTÃO

4.1 Introdução : Apresentação do Problema

O número elevado de espécies e reações envolvidas em um processo de combustão resulta em uma grande complexidade no tratamento dos mecanismos que o representam. Essa complexidade pode ser tratada com o uso de computadores e programas adequados, desde que associados ao estabelecimento de um modelo que simule a combustão.

Porém, a simulação de uma combustão através de um modelo mecanístico geralmente é realizada dentro de uma condição de contorno que dá ênfase a um dos aspectos da combustão. Dessa forma, os modelos tratam geralmente dos aspectos químicos, hidrodinâmicos e energéticos da combustão de maneira separada e mesmo dentro de cada uma destas ênfases as condições de contorno estabelecem limitações de sua abrangência.

Por exemplo, nos modelos para o mecanismo da reação de combustão os aspectos dinâmicos muitas vezes são desconsiderados e mesmo alguns tipos de espécies que deles tomam parte tais como: íons, moléculas, radicais e espécies excitadas são limitados.

Neste capítulo será desenvolvido um modelo para o mecanismo da reação de combustão da mistura etanol/ O_2 . Os aspectos relacionados com a dinâmica de propagação da explosão pela massa gasosa, assim como a participação de espécies iônicas, não serão considerados.

No entanto, serão incluídos no modelo os aspectos relacionados à formação de espécies eletronicamente excitadas, fato que constitui uma contribuição nossa aos mecanismos correntes. Serão também incluídos no modelo aspectos que permitam correlacionar o decaimento radiativo destas espécies com o comportamento temporal da emissão de luz, observado experimentalmente.

Considerar e incluir no modelo esta correlação com o comportamento temporal medido experimentalmente, para a emissão das espécies excitadas, permitirá utilizar os resultados experimentais do comportamento temporal de emissão de luz como balizamento na construção do modelo mecanístico para a reação de combustão do etanol.

A literatura traz apenas algumas propostas de mecanismos para a combustão de etanol [45 a 48] e nenhuma delas inclui a formação de espécies eletronicamente excitadas, aspecto raramente incluído, na verdade, em qualquer proposta de mecanismo.

Desta forma, um modelo como o que foi desenvolvido neste trabalho não existe na literatura, e sua construção envolveu a utilização de reações e parâmetros apresentados na simulação da combustão de outras substâncias ou do próprio etanol em condições muito diferentes, como no caso de chamas em queimadores.

Os objetivos a serem atingidos são graduais. Num primeiro momento procurou-se obter tempos de reação compatíveis com os obtidos experimentalmente; em seguida a atenção foi voltada para os perfis de concentração das espécies excitadas e de algumas outras espécies cujos perfis possam ser previstos em função daquelas.

Os termos “perfis de emissão” ou “perfis de concentração” serão utilizados para a descrição do formato das curvas de intensidade de emissão quimiluminescente em função do tempo de registro, que são resultado das medidas experimentais, ou das curvas de concentração da espécie em função do tempo de reação, que são resultado da simulação computacional.

A simulação de um mecanismo de reação consiste na integração de um conjunto de equações diferenciais que descrevem a cinética química da combustão sob determinadas condições, como: composição, pressão, temperatura etc. Estas equações são montadas e resolvidas por um programa adequado a partir de um modelo mecanístico proposto, contendo diversas espécies e reações elementares que são introduzidas no programa através de alguns parâmetros, como por exemplo: constantes de velocidade, energias de ativação, fatores pré-exponenciais de Arrhenius e Leis que determinam a variação destes parâmetros com a temperatura. Este é o caso do pacote KINAL, que será utilizado neste projeto.

4.2 Pacote Computacional (Pacote KINAL)^[49,50]

O pacote de programas KINAL, utilizado para análise de mecanismos cinéticos de reações complexas como a de combustão, é composto por 5 programas principais: DIFF, ROPA, SENS, PROC e YRED. Esses programas foram escritos em linguagem Fortran 77 e podem ser utilizados em computadores pessoais IBM (DOS) ou PCs compatíveis (DOS), ou mesmo em computadores de grande porte (UNIX).

No arquivo de entrada do programa KINAL, o mecanismo é descrito pelas equações químicas e pelas constantes de velocidade.

Para construção do arquivo de entrada utiliza-se o programa auxiliar DIFFDAT, no qual são incluídos o nome do arquivo, o título do que se simula, a quantidade de espécies e reações devidamente identificadas, os tempos nos quais se deseja que o programa apresente valores de concentração instantânea de cada espécie, as concentrações iniciais destas e os valores das constantes de velocidade das reações.

Os cinco programas utilizam arquivos com dados de entrada muito semelhantes entre si, apenas algumas alterações nestes arquivos devem ser realizadas quando se muda de um programa para outro.

Nesse trabalho foram utilizados apenas os programas DIFF e o ROPA. Assim, apenas estes são descritos a seguir.

4.2.1 DIFF: Solução de Equações Diferenciais Ordinárias (ODEs)

Esse programa monta as equações diferenciais ordinárias acopladas (ODEs) e as resolve. A solução das equações diferenciais cinéticas é baseada no método de *Runge-Kutta* semi-implícito de quarta ordem. O lado direito das ODEs e suas derivadas com relação às concentrações e às constantes de velocidade são geradas automaticamente. O sistema de equações diferenciais é descrito da seguinte forma:

$$\frac{d[Y_i]}{dt} = f([Y], k_j, t)$$

onde $[Y_i]$ é a concentração da espécie i no tempo t , $[Y]$ é o conjunto de concentrações dos reagentes, k_j é constante de velocidade da reação j e t é o tempo da reação.

Após o término do cálculo, o arquivo de saída gerado pelo programa mostra a variação das concentrações das espécies que tomam parte em todas as reações do mecanismo, em função do tempo de reação.

4.2.2 ROPA: Análise das Velocidades de Produção e Consumo

A análise das velocidades de produção e consumo é um método clássico e ainda muito utilizado para o estudo da importância relativa das reações elementares de um mecanismo. O programa ROPA permite esta análise a partir do cálculo de uma matriz de elementos P_{ij} , a qual determina a contribuição de uma reação j para a velocidade de produção da espécie i . O cálculo dessa matriz pelo programa gera um arquivo de saída, no qual é apresentada a contribuição das diversas reações para a formação e/ou o consumo de uma determinada espécie no mecanismo. Dessa forma, o ROPA permite que sejam identificadas as reações mais significativas para a formação e para o consumo de uma determinada espécie.

Uma limitação desse método é o fato de que ele apenas aponta as reações diretamente relacionadas com a espécie que está sendo verificada, ou seja, as reações indiretamente importantes para a formação ou consumo de uma determinada espécie não são apontadas pelo programa.

As alternativas possíveis a este método seriam o método de análise de sensibilidade e o de análise de componentes principais, no entanto, para um modelo deste porte eles seriam inviáveis.

4.3 Modelo Computacional e Condições de Simulação

Inicialmente foi construído um modelo utilizando-se 46 espécies que tomavam parte em 282 reações não reversíveis. Esse modelo inicial foi construído fundamentalmente a partir de dois trabalhos de mesma autoria: *Dagaut, Boettner e Cathonnet* [47,51], o primeiro trabalho descreve um submecanismo para a combustão do etanol constituído de 40 reações, já o segundo apresenta um modelo para a oxidação de etano e forneceu o mecanismo básico, constituído de 200 reações.

A esse conjunto foram adicionadas, já no início do trabalho, outras 42 reações que representavam os processos de formação e de consumo das espécies excitadas.

A Tabela 13 (pág. 132), apresenta as reações consideradas inicialmente com seus respectivos parâmetros cinéticos e as referências de onde estes foram obtidos.

Com relação aos parâmetros cinéticos dessas reações, observa-se que estão disponíveis na literatura apenas aqueles relativos às reações de 1 a 240, que envolvem somente espécies no estado fundamental. Quanto às demais reações, apenas algumas têm seus parâmetros definidos, sendo que para a sua maioria eles são desconhecidos.

Esse fato dificultou a elaboração do mecanismo à medida que aumentou o número de variáveis a serem consideradas na simulação. Para contornar essa dificuldade, foram utilizadas constantes de velocidades de reações com características semelhantes, sempre considerando-se essa tentativa como uma primeira aproximação, e que, portanto, poderia ser ajustada para aprimorar o resultado.

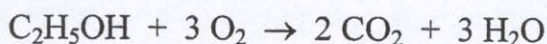
A simulação foi realizada para a mistura estequiométrica (mistura B), que representava, segundo os resultados do mapeamento e das medidas de velocidade de propagação da frente de chama, o processo de combustão mais eficiente.

As concentrações iniciais de oxigênio e etanol são mostradas na Tabela 10 e foram obtidas a partir das pressões parciais destes gases na mistura B à temperatura de 298 K.

Tabela 10: Concentrações iniciais dos gases utilizadas na simulação computacional da combustão do etanol.

Gases	Pressão Parcial / mmHg	Número de mols / cm ³
Oxigênio	200	$1,0762 \times 10^{-05}$
Vapor de Etanol	66	$3,5514 \times 10^{-06}$
Total [M]	266	$1,4343 \times 10^{-05}$

Para as reações elementares que envolvem um corpo inerte M, foi utilizado o valor de [M] igual à soma das concentrações dos reagentes. Esta aproximação foi feita considerando-se os fatos de não se ter conhecimento da real variação no número total de moléculas durante o processo de queima e também, de que qualquer espécie presente na câmara de combustão pode fazer o papel de corpo inerte. Caso fossem considerados os produtos termodinâmicos da combustão, verificar-se-ia que não haveria grande variação no número total de mols (de 4 para 5).



Assim, todas as reações que continham o corpo M tiveram sua constante de velocidade multiplicada pelo valor $1,4343 \times 10^{-05}$, ao mesmo tempo o corpo foi removido da reação. Desta forma foi possível a utilização, na elaboração do modelo, de reações que possuíam, como reagentes, duas moléculas mais o corpo M, haja vista que o programa não admite a inclusão de reações trimoleculares.

Os valores das constantes para cada reação foram recalculados a cada mudança de temperatura a partir da equação de Arrhenius:

$$k = A \times T^n \times e^{-E/RT}$$

onde as unidades são dadas para k em cm^3 , mol e s , para T em K e para E em cal/mol . O valor da temperatura (T) é um parâmetro ajustável ao modelo, que não reflete o valor real da temperatura do meio reacional.

Esses dados foram introduzido no programa auxiliar DIFFDAT (que também faz parte do pacote KINAL), o qual gerou um arquivo de entrada codificado para o programa DIFF. Ao executar-se o programa DIFF obteve-se os valores de concentração de todas as espécies em tempos predeterminados.

A análise dos resultados obtidos em um “experimento de simulação” permite sugerir modificações que são implementadas no arquivo de entrada para uma nova execução do programa.

4.4 Validação do Modelo

A validação dos resultados obtidos com o modelo foi feita através de comparações entre os perfis de emissão obtidos na simulação com os perfis de emissão medidos experimentalmente. A Figura 28 apresenta os resultados experimentais de emissão quimiluminescente obtidos com o sistema da Figura 14 (pág. 33).

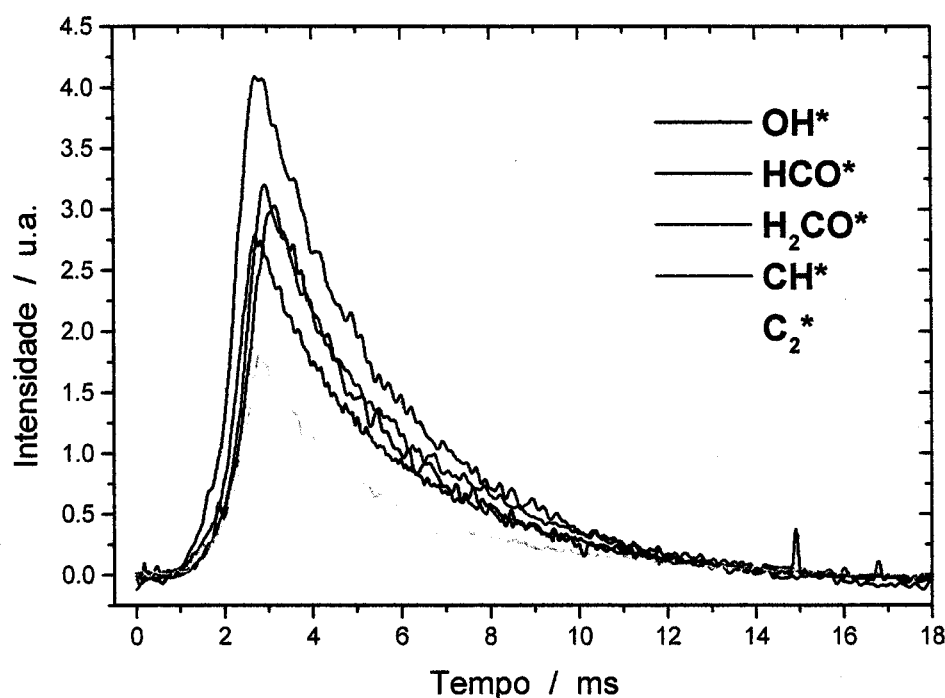


Figura 28: Resultados experimentais de emissão quimiluminescente obtidos com o sistema da Figura 14.

Para possibilitar essa comparação foram necessárias algumas considerações:

- 1) O sistema experimental de referência, utilizado para o mapeamento das espécies, apresentou forte influência de fatores dinâmicos, como discutido anteriormente. Por outro lado, o pacote computacional utilizado não possibilita a inclusão de parâmetros para descrição destes fatores. Para possibilitar a comparação entre os resultados

experimentais, de comportamento temporal da quimiluminescência e os resultados do modelo, foi construído um sistema que é apresentado na Figura 14 (pág. 33).

2) A combustão de misturas de etanol/ O_2 no sistema da Figura 14 também é suscetível a uma certa influência de fatores dinâmicos. Isto ocorre no início do processo de propagação da chama, durante o tempo em que a mesma encontra-se em expansão, tomando o conteúdo da câmara. Este estágio inicial do processo de combustão é representado pela parte ascendente dos registros de emissão, como os mostrados na Figura 28.

Levando-se em conta essas ponderações, a comparação entre os resultados simulados e os experimentais foi feita apenas entre a parte descendente das curvas experimentais e simuladas. Considerou-se, portanto, que esta parte representa o estágio em que a chama, após ter tomado todo o recipiente, passa a extinguir-se num processo bastante semelhante ao simulado.

3) As curvas obtidas experimentalmente representam a variação da intensidade de emissão das espécies excitadas, produzidas na chama, em função do tempo de registro. As curvas simuladas, por outro lado, representam a variação da concentração dessas espécies na combustão, também em função do tempo.

Não existe uma correlação direta entre a intensidade de emissão de uma determinada espécie excitada produzida na chama com a sua concentração. Entretanto, existe uma grande correlação entre a variação da taxa de formação destas espécies com a variação da sua intensidade de emissão. Portanto, a comparação entre a curva experimental e a curva simulada foi feita apenas considerando o seu formato e não os valores absolutos de intensidade de emissão (medidos em unidades arbitrárias) e de concentração (obtidos a partir da simulação).

4.5 Simulação Computacional

4.5.1 Testes Iniciais e Redução do Modelo

Dentre as variáveis a serem consideradas na simulação, a temperatura ocupa uma posição importante. Numa combustão seu valor varia pontualmente, com grandes diferenças entre regiões por vezes muito próximas. Entretanto, o pacote Kinal não apresenta esse nível de sofisticação e a temperatura é mantida constante durante todo o processo de simulação. Dessa forma, o valor de temperatura a ser utilizado não é necessariamente um dado obtido experimentalmente, mas sim um valor que se ajusta ao modelo e produz bons resultados.

A Tabela 13 (pág. 132), apresenta o modelo inicialmente considerado, constituído por 282 reações. Os primeiros testes foram feitos com a temperatura de 1500 K e o resultado foi um consumo excessivamente rápido dos reagentes, quando comparado com o tempo medido experimentalmente para a duração do processo.

Com a temperatura de 1300 K o tempo para o consumo total dos reagentes passou para aproximadamente 3 ms, valor muito próximo do experimental. A Figura 29 apresenta alguns resultados deste experimento.

Na Figura 29 (a) pode-se observar que as variações de concentração dos reagentes foram de uma ordem de grandeza após 2 ms e deixam de variar a 4 ms.

Na Figura 29 (b) são mostradas as espécies que a simulação apresentou com maior valor de concentração (depois dos reagentes), dentre elas estão os principais produtos da reação e pode-se verificar que estes apresentam um perfil de concentração crescente, enquanto que o CH_2O e o CH_3HCO diminuem sua concentração a partir de 1 ms, o que sugere que estas espécies atuem como intermediários do processo.

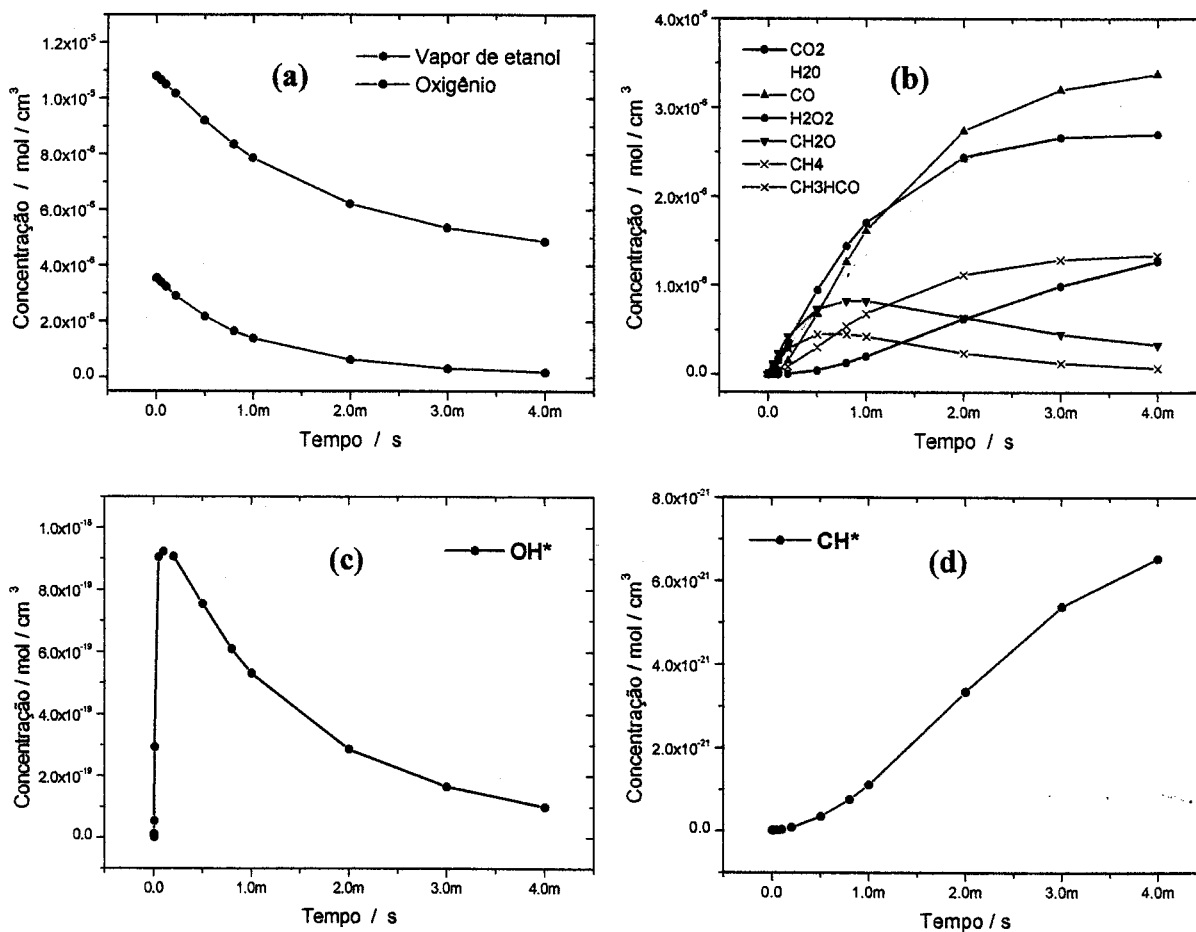


Figura 29: Alguns perfis de concentração obtidos na simulação a 1300 K. (a) vapor de etanol e O₂; (b) espécies em maior concentração; (c) OH*; (d) CH*.

Entretanto, os comportamentos das espécies CH* e OH* (Figura 29 (c) e (d)), que se esperava fossem semelhantes, mostraram-se muito diferentes. O OH* apresentou o perfil esperado, com um aumento inicial até um máximo e em seguida uma diminuição, caracterizando-o como intermediário, mas o CH* apresentou apenas um perfil crescente, o que não condiz com o resultado experimental. Dentre as demais espécies excitadas, apenas o CH₂O* apresentou um perfil semelhante ao OH*, todas as demais apresentaram distorções como a do CH*.

Apesar de nem todos os perfis de concentração das espécies excitadas terem apresentado formatos adequados, observou-se que para o OH* e para o CH₂O* o tempo necessário para a redução de suas concentrações para um valor próximo de zero estão concordantes com os valores experimentais de duração de suas emissões. Observou-se,

pela Figura 28, que este valor é de aproximadamente 7 ms, enquanto que na Figura 29 verificou-se que o OH^* atinge o mínimo em 4 ms (o CH_2O^* comportou-se da mesma forma).

Para tornar o tempo de emissão simulado mais próximo do medido experimentalmente a temperatura foi diminuída para 1000 K. O resultado obtido nessa temperatura foi que as concentrações dos reagentes praticamente não variavam durante o processo, mostrando que a temperatura de 1300 K representa um valor mais apropriado para a simulação com o presente modelo.

O elevado número de reações no modelo dificultava a correção dos problemas observados, assim decidiu-se efetuar uma primeira redução desse número.

Esta redução foi realizada com a utilização do programa ROPA, descrito anteriormente. Como resultado preliminar o programa indicou a exclusão de 136 reações do modelo, dentre estas estavam 19 reações envolvendo espécies no estado excitado. O resultado da aplicação do ROPA é uma lista de todas as reações que contribuem para a formação de cada espécie em cada tempo calculado, o programa atribui um número a cada uma delas, que representa a contribuição absoluta dessa reação para a formação ou consumo da espécie em questão. A partir das comparações entre estas contribuições foram eliminadas as reações que apresentavam uma contribuição pelo menos 10 vezes menor do que a contribuição da reação de maior importância.

Neste primeiro ajuste do modelo decidiu-se não remover nenhuma reação que envolvesse espécies no estado excitado, já que estas reações é que permitiriam a comparação da simulação com os experimentos. Assim, foram removidas 117 reações, as quais encontram-se marcadas com uma estrela na Tabela 13 (pág. 132).

A comparação entre o modelo reduzido e o completo foi feita utilizando-se um recurso do programa DIFF. Este recurso fornece como resultado uma porcentagem indicativa da variação entre a concentração de cada espécie em cada tempo calculado, antes e depois da redução.

O programa revelou que, para a grande maioria das espécies simuladas, os desvios eram menores do que 2 %. Apenas duas espécies apresentavam desvios maiores: CO^* com 12,3 % e HCO^* com 7,6 %.

A correção desse problema foi feita com a reinclusão das reações de números 52, 90, 107 e 122. Os valores finais dos desvios foram de 9,5% e 5,3%, respectivamente.

Assim, o modelo passou a ser constituído por 169 reações e sobre este conjunto de reações foram feitos os próximos ajustes.

Para a análise do comportamento temporal da concentração das espécies excitadas, o tempo de simulação foi ampliado de 4 para 20 ms. Essa mudança revelou que o perfil de concentração das espécies excitadas era crescente apenas até 4 ms, depois desse tempo havia diminuição da concentração, como pode-se observar na Figura 30.

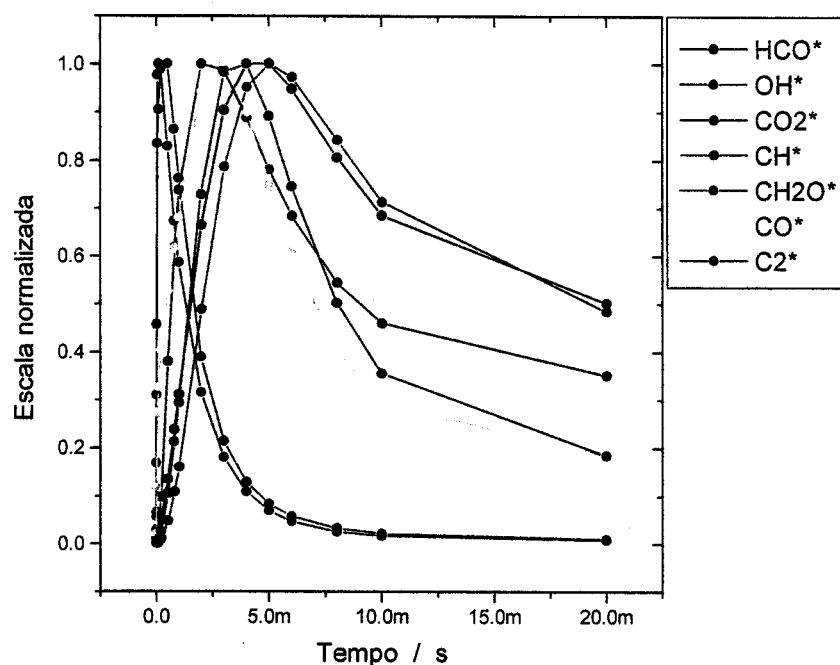


Figura 30: Perfis de concentração das espécies no estado excitado, calculados em 1300 K até 20 ms. Os valores de concentração foram normalizados para 1 com o objetivo de permitir que todos os gráficos fossem colocado na mesma figura.

Após diversos testes, concluiu-se que havia a necessidade de um ajuste mais fino da temperatura para o modelo reduzido, com o objetivo de fixar esta variável. Com esse intuito foram gerados gráficos de concentração em função do tempo em três temperaturas diferentes: 1250, 1300 e 1350 K, para as cinco espécies excitadas medidas

experimentalmente. A comparação entre estas curvas e as experimentais é apresentada na Figura 31.

A partir da análise dos gráficos apresentados na Figura 31, decidiu-se optar pela manutenção da temperatura de 1300 K para dar continuidade ao ajuste do modelo.

4.5.2 Adequação e Segunda Redução do Modelo

Os parâmetros cinéticos das reações utilizados no modelo haviam sido obtidos das mesmas referências que as forneceram (referências 47 e 51). Estes trabalhos foram publicados em 1991 e 1992 e desde então diversos outros parâmetros foram sugeridos na literatura para a maioria destas reações. Um trabalho publicado no *J. Phys. Chem. Ref. Data* de autoria de *Baulch et alli* ^[52], no ano de 1994, forneceu novos valores para os parâmetros cinéticos da maioria destas reações.

A correção dos valores dos parâmetros cinéticos e a ordenação das reações do modelo restantes após sua redução resultaram em um novo modelo, que é apresentado na Tabela 14 (pág. 138). Este modelo será ajustado na temperatura de 1300 K.

A seguir será apresentado um relato de uma pequena parte do procedimento utilizado na obtenção do ajuste final do modelo computacional. Este relato tem por objetivo ilustrar o procedimento utilizado. A descrição completa foi evitada pois tornaria o texto maçante sem contribuir significativamente para o entendimento do trabalho de ajuste, apesar do grande esforço que este procedimento demandou.

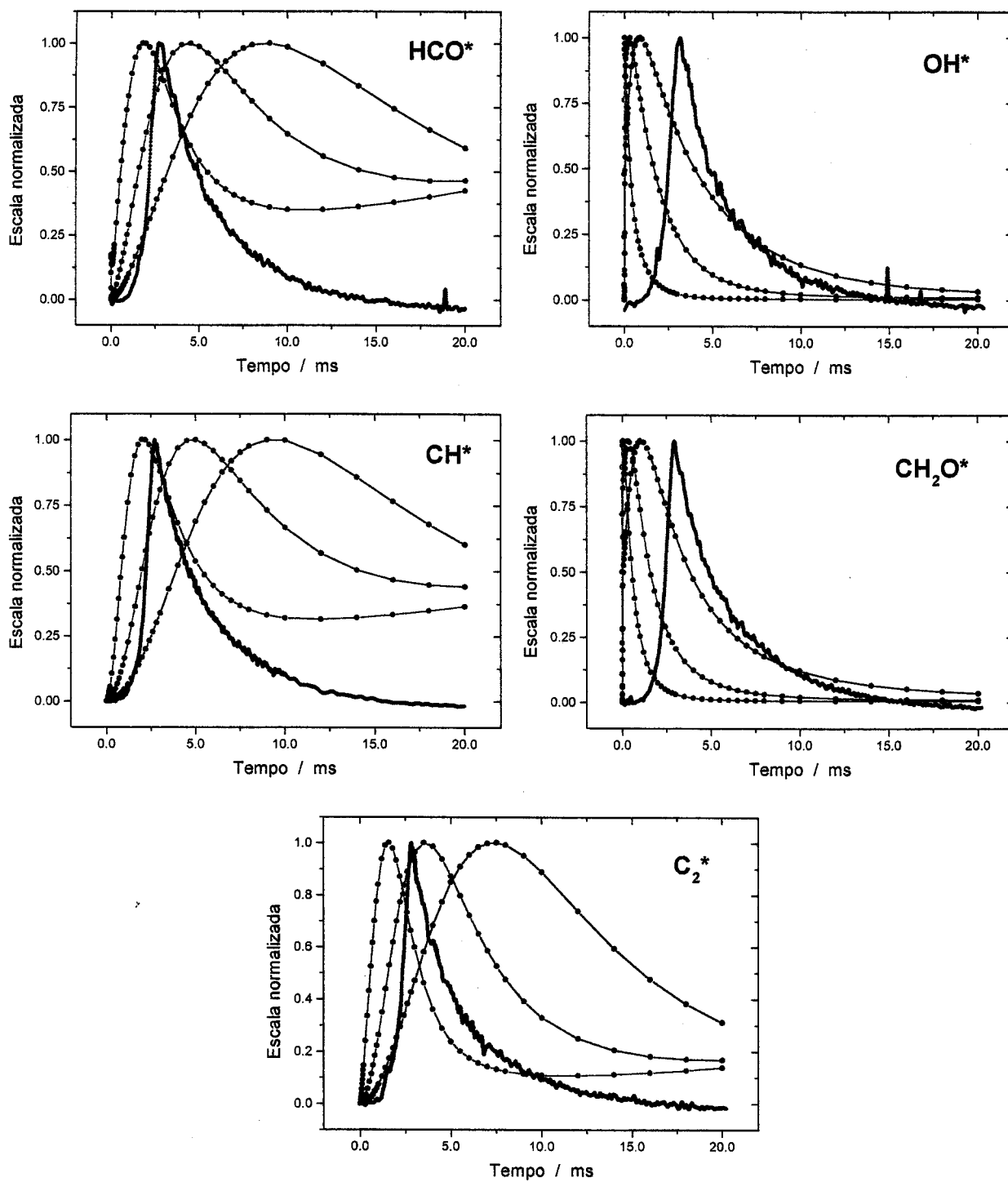


Figura 31: Comparações entre os resultados experimentais, em preto, e as curvas obtidas com a simulação computacional em três temperaturas: 1250 K (azul), 1300 K (verde), 1350 K (vermelho). As linhas entre os pontos simulados apenas foram colocadas para facilitar a visualização das curvas.

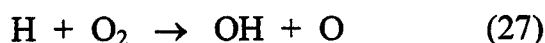
4.5.3 Exemplificação da Metodologia Usada no Ajuste do Modelo

O modelo computacional estará ajustado quando as curvas de concentração em função do tempo, das espécies excitadas, assumirem um formato semelhante ao das curvas experimentais de intensidade de emissão em função do tempo, determinadas para as respectivas espécies.

Todas as referências feitas a números de reações, nesta seção, se relacionam à Tabela 14 (pág. 138).

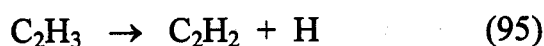
O primeiro teste com o novo modelo produziu um resultado ruim, todas as espécies excitadas, exceto OH* e CH₂O*, apresentaram perfis continuamente crescentes de concentração. Ao observar os perfis de outras espécies do modelo, verificou-se que os radicais O e H apresentavam essa mesma característica. Como são espécies iniciadoras do processo, seria coerente supor que seus perfis de concentração crescentes estivessem, indiretamente, provocando este problema com as espécies excitadas.

Utilizando o programa ROPA, verificou-se que a concentração de O é fortemente dependente da concentração de H. O programa indicou a reação 27 como a mais significativa na formação de oxigênio atômico:



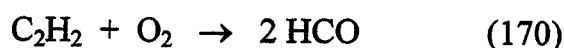
Verificando-se o resultado do ROPA para a formação de H, observou-se que nos primeiros passos da simulação apenas as reações 71 e 44 eram importantes. Entretanto, após decorrido certo tempo, as reações 29, 42 e 95 também passam a ser importantes. Decidiu-se remover essas três reações numa tentativa de diminuir a formação de H no final do processo, mas o teste não foi satisfatório. Não houve convergência na execução do programa, o que indicou que pelo menos uma dessas reações teria importância crucial para o modelo.

A reação 95 foi identificada como a de importância crucial por ser a única fonte de C₂H₂ do modelo.



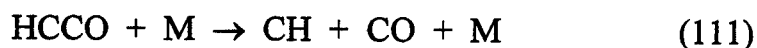
A reintrodução desta reação no modelo levou a um ótimo resultado, as tendências de aumento de concentração das espécies O e H foram revertidas, tornando seus perfis característicos de espécies intermediárias. A melhora também foi observada nas espécies excitadas.

Em seguida algumas reações foram incluídas no modelo. Dentre elas destaca-se a reação 170, que foi obtida do trabalho de *Hidaka* ^[53] e incluída para auxiliar no ajuste do perfil de C₂H₂.



Verificou-se que o perfil da espécie C₂ não condizia com o de um intermediário, por falta de reações que promovessem seu consumo. Em função desse problema diversas reações de formação e consumo de C₂ foram introduzidas no modelo ^[45], as quais são mostradas no final da Tabela 14 (pág. 138, reações de 171 a 181). Como resultado da modificação, verificou-se que os perfis das espécies excitadas não foram alterados, entretanto o C₂ passou a comportar-se como um intermediário do processo.

A reação (111) foi removida do modelo para corrigir uma anomalia no perfil do HCO* (havia dois máximos no seu perfil de concentração, um estreito no início e outro largo em seguida). Observou-se que o problema era causado pelo CH, que também apresentava o mesmo comportamento (o HCO* é formado apenas pela reação 151 - CH + O). O CH dependia do HCCO (pela reação 111) e do CH₂, após esta modificação passou a depender apenas de CH₂.



A retirada da reação (111) corrigiu a anomalia, mas tornou o perfil de HCO* muito estreito.

A descrição minuciosa do procedimento utilizado no ajustamento do modelo será interrompida neste ponto, considerando-se que seu objetivo, que era a exemplificação da metodologia utilizada, foi alcançado.

O procedimento de ajuste, acima descrito, foi continuado até que modelo mostrasse uma boa concordância entre o comportamento temporal da concentração das espécies excitadas e o observado para a quimiluminescência de cada uma delas.

Para facilitar a discussão do modelo ajustado foi construído o diagrama mostrado na Figura 32. Este diagrama foi manualmente construído a partir dos resultados fornecidos pelo programa ROPA, para o tempo de simulação de $2,0 \times 10^{-3}$ s. Esse tempo de reação representa um instante de intensa produção e consumo das espécies envolvidas e corresponde, para a maioria delas, o instante em que sua concentração é máxima.

As setas presentes no diagrama representam as principais rotas de formação e consumo das espécies participantes do mecanismo, as rotas menos importantes não foram representadas. Há casos em que uma rota é importante apenas para a formação da espécie para a qual aponta, sem ser importante para o consumo da precursora e vice-versa. Assim, indicou-se com setas azuis as rotas que são importantes apenas para a formação e com setas verdes aquelas importantes apenas para o consumo. As setas vermelhas indicam as rotas que são simultaneamente importantes para o consumo e para a formação das espécies envolvidas.

As espécies que aparecem sublinhadas foram removidas pelo procedimento de ajuste final do modelo.

O resultado final do ajuste do modelo computacional é apresentado na Tabela 15, (pág. 142). A numeração das reações foi refeita, diversas reações foram removidas e outras tantas incluídas para o ajuste desejado.

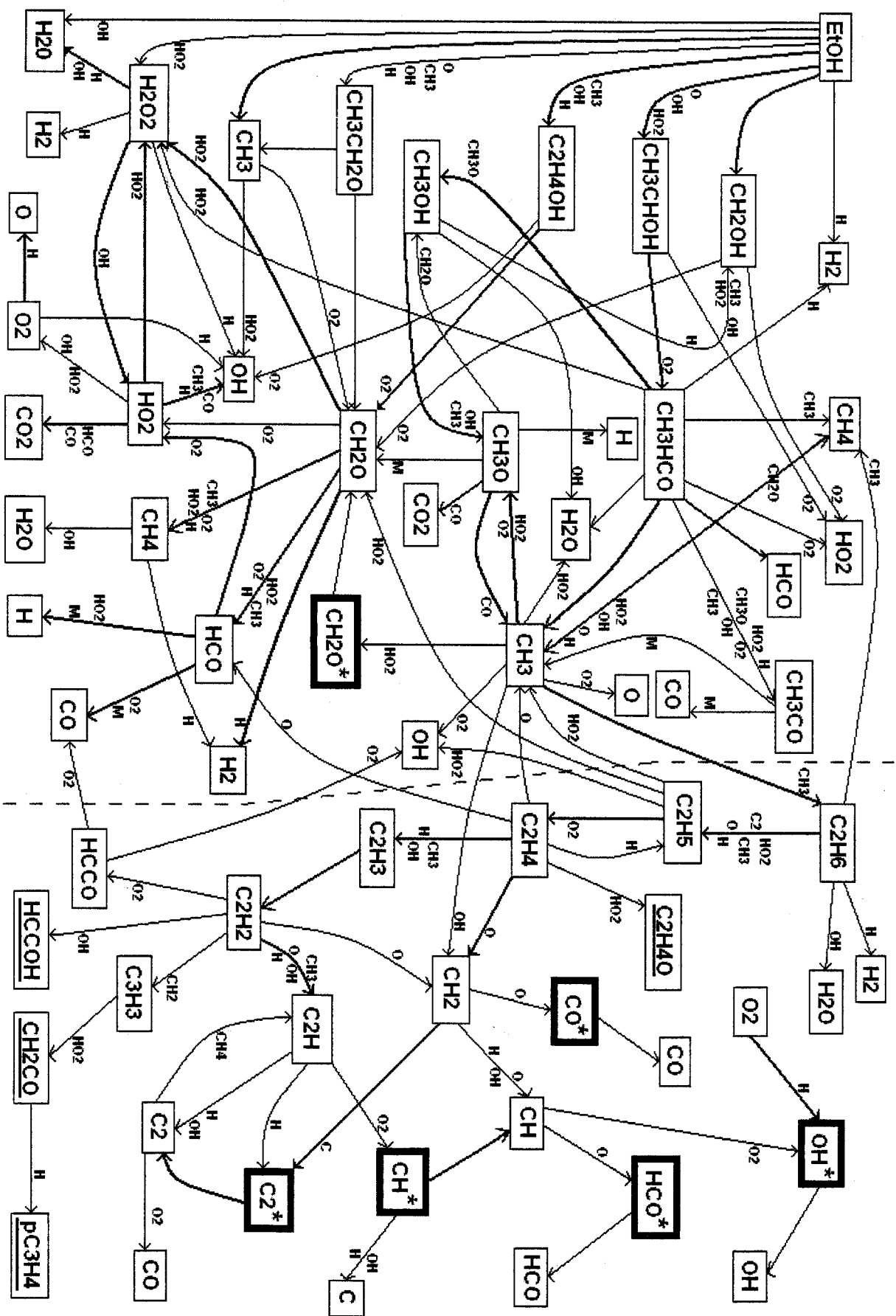
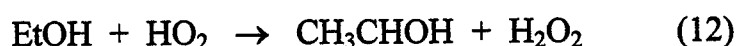


Figura 32: Diagrama representativo dos processos que ocorrem na chama no instante $2,0 \times 10^{-3}$ s. Nos casos onde há mais de uma rota possível as setas azuis indicam os principais processos de formação, as verdes os principais processos de consumo e as vermelhas os principais processos tanto de formação como consumo. As espécies sublinhadas foram removidas do modelo (conforme discutido na seção 4.5.4).

4.5.4 Análise de Aspectos Relevantes do Modelo

Todas as referências a números de reações nessa seção e na seguinte se relacionam à Tabela 15 (pág. 142), exceto nos casos expressamente ressaltados.

Como indicado na Figura 32, as principais rotas de consumo de etanol por ordem de importância, no instante $2,0 \times 10^{-3}$ s, são as seguintes:



Entretanto, nos passos iniciais da simulação a reação (2) apresenta uma importância 4 vezes maior do que qualquer outra, sendo ela, portanto, responsável pelo consumo inicial de etanol e formação dos primeiros radicais que darão continuidade ao processo.

Além dos dois radicais isômeros que são formados nas reações (9), (10) e (12), ocorre a formação, em menor proporção, de um terceiro, o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$.

Segundo Norton e Dryer^[46], que realizaram um trabalho visando esclarecer a importância dos três isômeros na oxidação de etanol em reator de fluxo, as proporções de formação de cada um deles na chama que melhor ajustam o modelo aos resultados experimentais são: 50% de CH_3CHOH , 30% de $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ e 20% de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$, a 1100 K.

Estas proporções são chamadas de razões de ramificação, pois indicam os diversos caminhos possíveis para a combustão do etanol. Em nossa simulação verificamos razões de ramificação semelhantes: 63% para CH_3CHOH , 26% para $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ e 11% para $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ a 1300 K.

Considerando-se que as situações apresentadas são relativamente diferentes, o trabalho de Norton e Dryer^[46] não pode ser usado como paradigma, mas a concordância entre as razões de ramificação desses radicais é um bom indício da validade do presente trabalho.

Norton e Dryer ^[46] também atentam para o fato de que há diferenças significativas entre combustões realizadas em reator de fluxo (condição utilizada por eles) e aquelas feitas em reatores estáticos (condição com altas pressões, como no nosso caso). Nos reatores estáticos a reação $\text{EtOH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$ assume uma importância muito grande no processo. Verificou-se que na simulação realizada nesse trabalho esta reação é a mais importante para o consumo de etanol tanto no início da combustão como no seu final.

A importância dessa reação é reforçada por Marinov ^[48], que a aponta como sendo uma das reações mais sensíveis no processo de iniciação da combustão de etanol, sob condições de alta pressão.

Há outra diferença muito importante entre os processos de combustão de etanol ocorridos em sistemas de fluxo e sistemas fechados. Trata-se da rota de formação de C_2H_6 , molécula da maior importância para a formação da maioria das espécies no estado excitado.

No diagrama da Figura 32 há uma linha tracejada que divide as espécies em dois grupos. Observando-se atentamente o sentido das setas (indicativas de reações) que cruzam esta linha tracejada, verifica-se que apenas duas apontam da esquerda para a direita, todas as demais apontam no sentido inverso.

As duas setas que vão da esquerda para a direita partem do CH_3 e formam C_2H_6 e CH_2 . Com relação ao C_2H_6 , esta é a única reação responsável pela sua formação; enquanto que o CH_2 é formado principalmente pelo C_2H_4 e pelo C_2H_2 , que são produtos da abstração consecutiva de H do C_2H_6 .

Em resumo, o CH_3 é o responsável pela formação de todas as espécies presentes no lado direito da linha tracejada, inclusive de todas as espécies excitadas, exceto OH^* que é formado principalmente pela reação $\text{O}_2 + \text{H}$.

A rota de formação de C_2H_6 , que leva à formação de C_2H_4 , não é suficientemente eficiente para reproduzir os níveis de concentração de eteno observados em reatores de fluxo ^[46]. Nesse caso outras rotas são mais importantes, como a formação de $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ e sua consecutiva conversão em $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$, bem como a produção de C_2H_5 e C_2H_4 diretamente a partir de etanol ^[55].

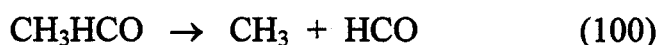
Entretanto, para sistemas estáticos, como nos trabalhos de *Natarajan e Bhaskaran* [56] e *Dunphy et alli* [45], estas rotas não foram consideradas.

O trabalho de *Marinov* [48], o mais recente apresentado sobre o assunto, inclui as rotas mencionadas acima para a formação de C_2H_5 e C_2H_4 diretamente a partir de etanol, bem como outras a partir de CH_3CH_2O .

Nos processos de redução e de ajuste que resultaram no modelo representado pela Tabela 15 (pág. 142), algumas das rotas de formação de C_2H_4 diretamente a partir do etanol foram eliminadas, como aquelas representadas pelas equações números 4, 6, 7, 24 e 25 da Tabela 13 (pág. 132). Para avaliar a influência destas rotas no processo elas foram novamente incluídas no modelo final (ajustado); como resultado foi observado que os perfis de concentração da espécies excitadas se tornaram muito mais estreitos do que os perfis de emissão obtidos experimentalmente. Assim, optou-se pela não inclusão dessas rotas e utilizou-se apenas o CH_3 como precursor do C_2H_6 e seus produtos.

Dentre as muitas espécies intermediárias que fazem parte do modelo, chama-se a atenção para duas em particular: CH_3 e HO_2 . Trata-se de radicais que participam de um número muito grande de reações, de forma que pequenas variações nos seus perfis produzem mudanças significativas nos perfis de inúmeras outras espécies. A grande importância do CH_3 para o mecanismo de combustão do etanol foi relatada anteriormente por *Arbilla et alli* [36].

Uma reação de formação de CH_3 em particular, a de número (100) na Tabela 15, mostrou-se extremamente sensível para o perfil de concentração dessa espécie. Observou-se que pequenas mudanças na sua constante o alteravam significativamente.



Esta reação foi obtida inicialmente do trabalho de *Dagaut* [51], que também forneceu os parâmetros cinéticos, através dos quais foi calculada a constante de $1,57 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ a 1300 K. No trabalho de *Baulch et alli* [52] a mesma reação foi apresentada com a inclusão de um corpo inerte M, neste trabalho apenas foram fornecidos os parâmetros cinéticos para condições de alta pressão (1 atm), que não poderiam ser utilizados no presente trabalho. Entretanto, os valores apresentados produziram uma constante com o valor de $1,122 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$. Com isso percebeu-se que a dependência da pressão para esta

reação é muito grande, e, portanto, deveria haver um erro significativo associado ao valor da constante que utilizamos, já que existe grande variação de pressão no decorrer do processo. Com essas considerações, a constante dessa reação foi variada de forma arbitrária com o objetivo de ajustar o perfil do CH_3 a um formato adequado. Com este procedimento foi obtido o valor empírico de $1,0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ para a constante de reação a 1300 K, como sendo adequado para o modelo.

A importância relativa de cada espécie no modelo foi avaliada em função de sua participação em reações que produzem outras espécies. Considerando esta condição, observou-se que havia espécies no modelo que eram produzidas mas que não tomavam parte em outras reações, ou o faziam sem que essa reação fosse significativa. Em resumo, foram descobertas espécies que estariam “sobrando” no modelo. Estas espécies encontram-se sublinhadas na Figura 32 (pág. 81) e são as seguintes: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, pC_3H_4 , CH_2CO , HCCOH e C_3H_3 .

Estas espécies foram retiradas do modelo a partir dessa observação. Com esta alteração verificou-se que passou a ocorrer um problema com o perfil da espécie C_2H_2 , que assumiu um formato continuamente crescente, prejudicando o perfil de diversas outras espécies. O problema estava nas reações de formação de C_3H_3 a partir C_2H_2 , importantes para que ocorresse o correto consumo de C_2H_2 . O retorno dessas reações de formação de C_3H_3 ao modelo restaurou os perfis de todas as espécies anteriormente prejudicados. Entretanto, as reações de consumo de C_3H_3 não foram recolocadas, dessa forma o perfil de C_3H_3 ficou crescente.

Todas as modificações mencionadas acima estão implementadas na Tabela 15 (pág. 142), como resultado delas o modelo final apresenta-se com 42 espécies.

4.5.5 Apresentação dos Resultados e Comparação com os Experimentos

A Figura 33 apresenta os resultados produzidos pelo modelamento computacional para as espécies excitadas, bem como os perfis de consumo dos reagentes e de formação de algumas espécies mais estáveis.

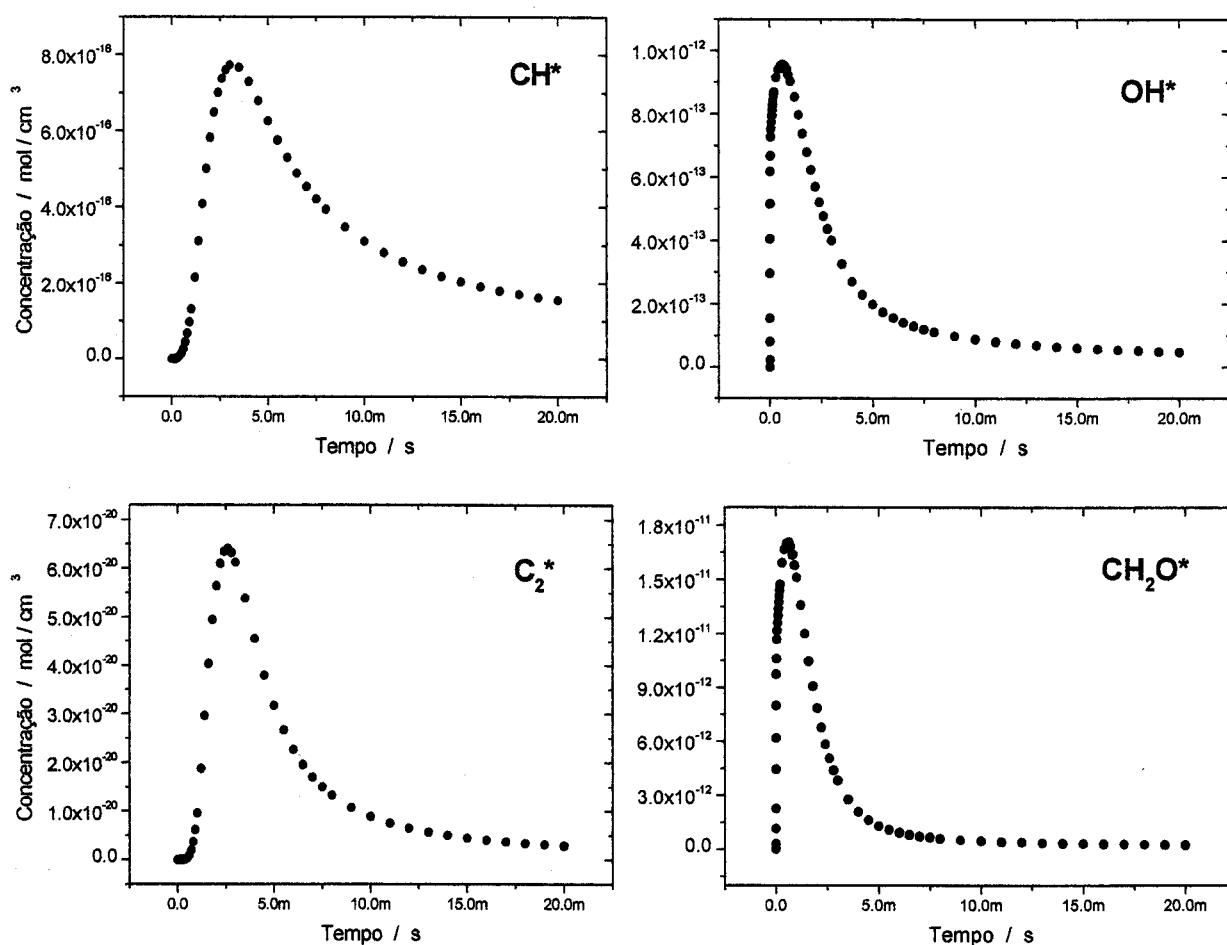


Figura 33 (Parte I): Perfis de concentração simulados de espécies excitadas.

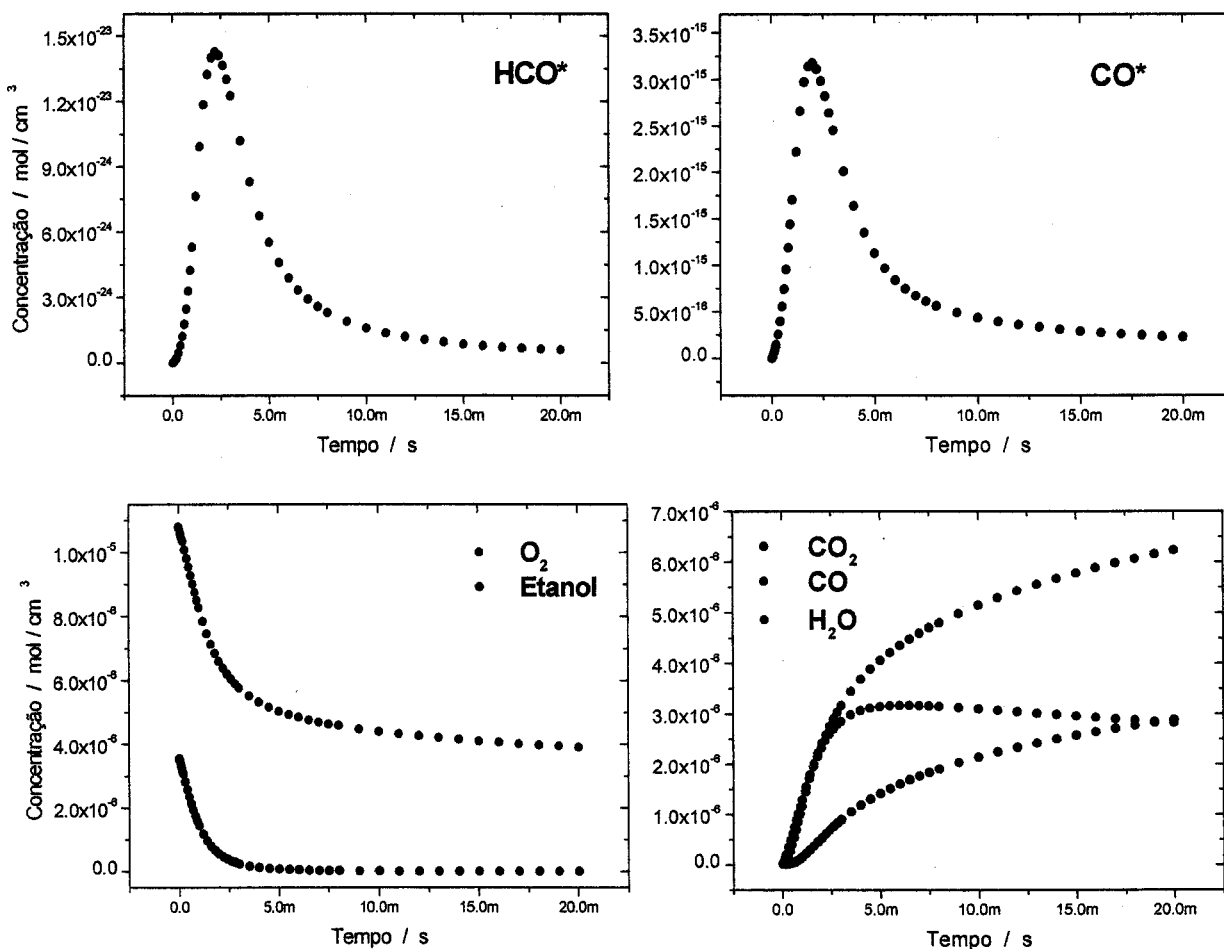


Figura 33 (Parte II): Perfis de concentração simulados de espécies excitadas, reagentes e alguns produtos estáveis.

Como afirmado no início deste capítulo, as medidas experimentais não resultam em valores absolutos de concentração das espécies excitadas. Para realizar a comparação dos resultados experimentais com a simulação foi feita a comparação entre os perfis simulados e experimentais, considerando-se apenas a parte decrescente destes. Nesta parte do perfil considerou-se que o processo de combustão seria pouco influenciado por fatores dinâmicos, assemelhando-se mais à simulação. Assim, a parte decrescente de cada curva experimental e simulada foi separada e normalizada para que seu ponto inicial coincidisse com o tempo zero na abscissa e com o valor unitário na ordenada.

Foi realizado um ajuste de uma função de decaimento exponencial de primeira ordem a estas curvas:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1}$$

onde:

y_0 = constante que determina a posição da curva na ordenada,

A_1 = constante que determina a escala da curva,

t_1 = parâmetro que define o formato do decaimento.

Após realizar o ajuste da curva experimental e da simulada, comparou-se apenas o parâmetro t_1 obtido em cada uma delas, já que os demais parâmetros não representam o formato do decaimento, mas apenas a posição da curva no gráfico e sua dimensão.

Após efetuar a comparação entre o perfil de emissão quimiluminescente experimental da chama com o perfil de concentração da espécie obtido com a simulação, foi realizada uma tentativa de se obter um perfil de emissão quimiluminescente na simulação. Para isso utilizou-se o artifício de incluir no modelo o fóton liberado na reação de decaimento radiativo de cada espécie excitada, como se fosse mais uma espécie participante do modelo. O que observou-se foi que esta “espécie” apresentava um perfil de concentração crescente ao longo do processo, já que não era consumida em nenhuma reação. A curva foi então submetida a uma derivação, que forneceu a taxa de formação da “espécie” para cada instante da simulação, ou seja, seu perfil de emissão quimiluminescente, de acordo com a consideração de que o comportamento temporal da quimiluminescência representa o comportamento temporal da taxa de formação e subsequente consumo da espécie luminescente por decaimento radiativo.

Como não há trabalhos na literatura que enfoquem a simulação de emissão quimiluminescente, também não há trabalhos que utilizam este método de comparação. Entretanto, como observou-se uma grande semelhança entre os perfis de concentração e os de emissão quimiluminescente simulados, pode-se considerar que este seja um bom método para validação dos resultados.

A seguir serão apresentadas as comparações entre os resultados para cada espécie excitada separadamente, com a respectiva discussão dos aspectos relevantes.

4.5.5.1 RADICAL OH*

A Figura 34 apresenta a curva experimental de emissão de luz do radical OH*, o seu perfil simulado de concentração e a derivada do perfil de concentração da “espécie” $h\nu_{(\text{OH}^*)}$ (luminescência simulada), bem como os ajustes exponenciais de cada curva.

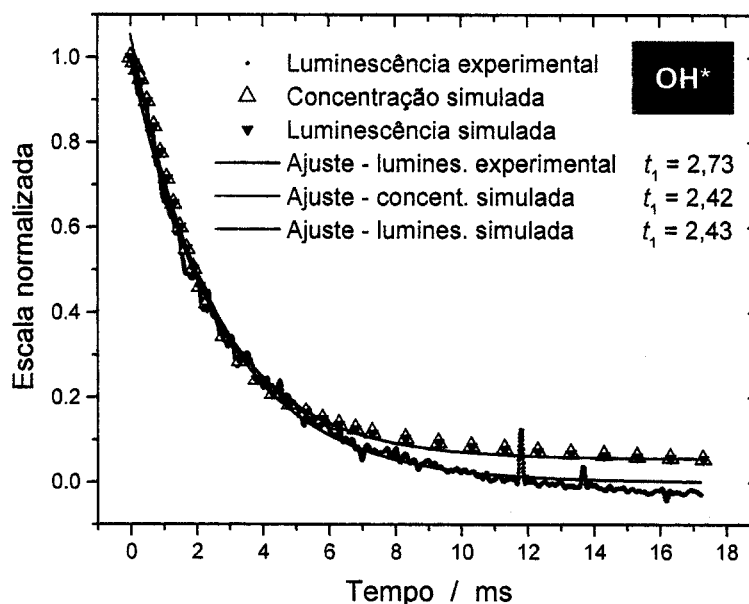
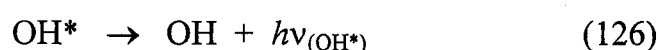
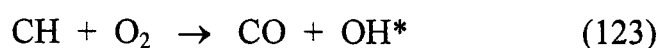
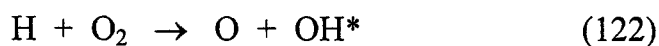


Figura 34: Comparações entre os perfis experimental e simulados do radical OH*.

Os parâmetros t_1 indicam que os ajustes simulados estão muito próximos do experimental, com uma diferença de apenas 10% para a concentração e a luminescência.

A medida experimental foi feita em 306,4 nm, referente à transição (0,0) do sistema $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi^{[1]}$ de bandas do OH*.

As reações diretamente envolvidas na obtenção da curva de concentração simulada do radical OH* são mostradas abaixo:



A reação (122) foi proposta originalmente por *Shuler* ^[57], a (123) e a (124) por *Gaydon* ^[1]. Entretanto nenhum destes autores forneceu os respectivos parâmetros cinéticos. Os parâmetros usados nessa simulação para a reação (124) foram obtidos com uma reação semelhante, a única diferença é a produção de OH no estado eletrônico fundamental em vez do excitado. Para as reações (122) e (123) os trabalho de *Eraslan e Brown* ^[58] e *Berman et alli* ^[59], respectivamente, forneceram parâmetros mais adequados.

O tempo de meia vida do OH* é de 1,0 μs ^[6], o que fornece o parâmetro para a reação (126) ($1,00 \times 10^{06} \text{ s}^{-1}$). *Tamura M. et alli* ^[76] forneceu a constante para a desativação colisional do OH* ($1,31 \times 10^{09} \text{ s}^{-1}$). A comparação entre as constantes indica que a rota de desativação não radiativa é mais eficiente do que a radiativa.

Além das reações apresentadas acima, algumas outras foram encontradas na literatura e testadas, entretanto o seu uso não trouxe melhorias para o ajuste do perfil do OH*, ou acarretaram piora no ajuste de outras espécies excitadas.

Dentre as diversas tentativas feitas, a mais significativa foi a reação (105) da Tabela 14 (pág. 138):



Esta reação foi a mais importante na formação do radical hidroxil no estado eletrônico excitado até o momento no qual decidiu-se por sua retirada do modelo. Esta decisão foi tomada porque a reação é apresentada por *Green e Xue* ^[61] como sendo uma reação hipotética, que apenas foi usada pelos autores para ajustar um modelo específico. A retirada dessa reação só foi possível depois da inclusão da reação (122), que apresentou uma eficiência na produção do OH* comparável com ela.

4.5.5.2 RADICAL C_2^*

A Figura 35 apresenta a curva experimental de emissão de luz do radical C_2^* , o seu perfil simulado de concentração e a derivada do perfil de concentração da “espécie” $h\nu_{(C_2^*)}$ (luminescência simulada), bem como os ajustes exponenciais de cada curva.

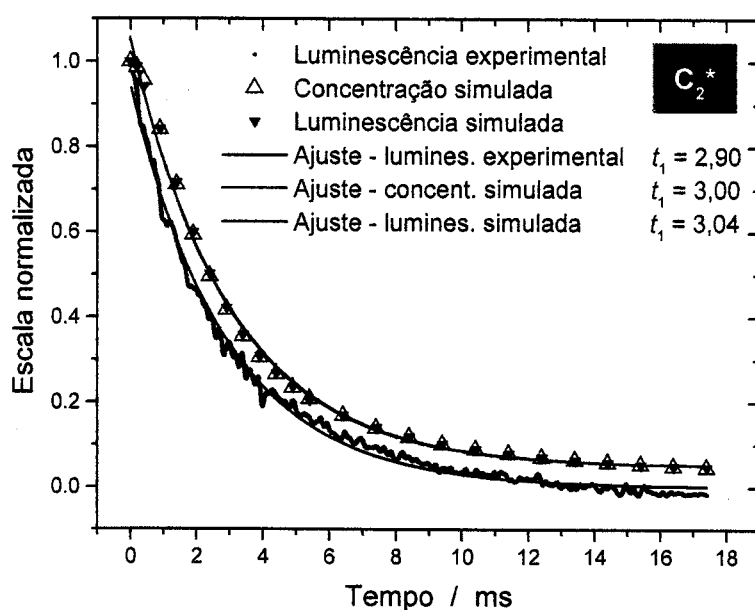
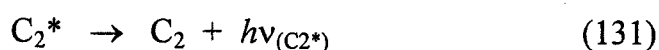
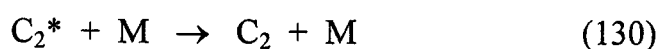
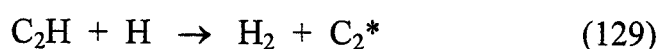
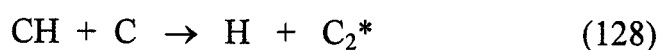
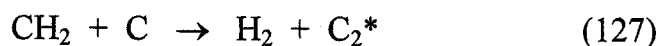


Figura 35: Comparações entre os perfis experimental e simulados do radical C_2^* .

Verifica-se que neste caso a semelhança entre as curvas é muito grande, o que é indicado também pelos parâmetros t_1 , que apresentam uma diferença de apenas 3,5% e 5% para a concentração e a luminescência, respectivamente.

A medida experimental foi realizada em 516,5 nm, que corresponde à transição (0,0) do sistema *Swan* ($A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$) [1].

As reações diretamente envolvidas na obtenção da curva de concentração simulada do radical C_2^* são mostradas abaixo:



As reações (127) (128) e (129) foram inicialmente sugeridas por *Gaydon* ^[1], entretanto o mesmo autor discute se estas realmente formam o C_2 no estado eletrônico excitado. Apesar da controvérsia *Darian e Vanpee* ^[10] consideraram a reação (127) como a responsável pela formação de C_2^* em chamas de acetileno.

Os parâmetros cinéticos para as três reações foram obtidos com reações idênticas que formavam espécies no estado eletrônico fundamental. O trabalho de *Filseth et alli* ^[62] forneceu os parâmetros para a desativação radiativa ($1,00 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) e não radiativa ($2,94 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$) do radical excitado.

Novamente a rota de desativação colisional é mais importante do que a de decaimento radiativo.

A baixa concentração apresentada pelo radical C_2^* excitado também foi observada para o C_2 no estado eletrônico fundamental.

4.5.5.3 RADICAL HCO^*

A Figura 36 apresenta a curva experimental de emissão de luz do radical HCO^* , o seu perfil simulado de concentração e a derivada do perfil de concentração da “espécie” $h\nu_{(HCO^*)}$ (luminescência simulada), bem como os ajustes exponenciais de cada curva.

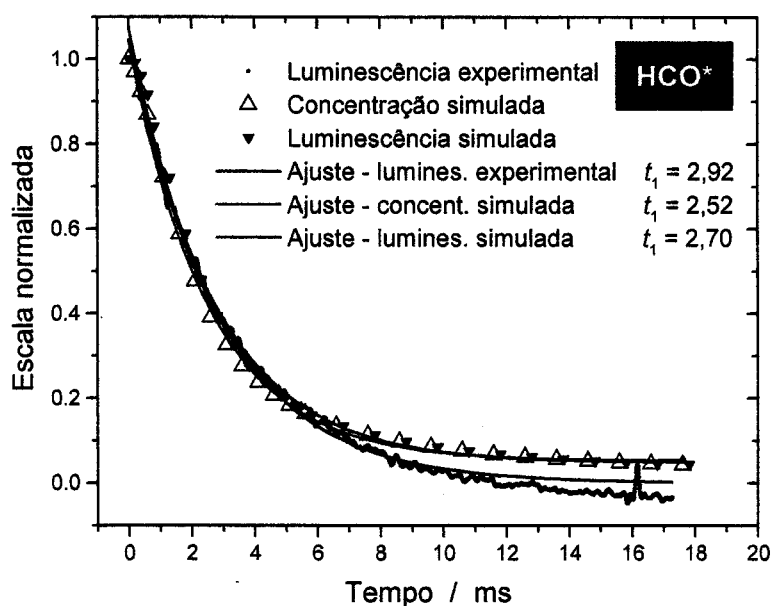


Figura 36: Comparações entre os perfis experimental e simulados do radical HCO^* .

A comparação entre os parâmetros t_I da curva experimental com aqueles das curvas simuladas de concentração e luminescência apresentaram diferenças de 14% e 7,5%, respectivamente.

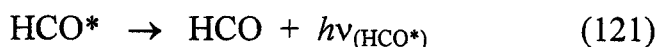
A emissão detectada do radical formil é proveniente da transição $A^2\Pi - X^2A$. Esse estado eletrônico excitado é um estado dissociativo, que apresenta um tempo de meia vida extremamente curto (30 ps), conforme *Sappey e Crosley* [63]. É oportuno salientar que essa característica dificulta muito a utilização da técnica de Fluorescência Induzida por Laser (LIF) para o estudo dessa espécie, conforme atestam *Vasudev e Zare* [64] e *Shiu e Chen* [65], que utilizam estados mais energéticos do radical HCO em seus estudos. Entretanto, essa limitação não prejudica as técnicas baseadas na detecção da quimiluminescência, já que estas não dependem de um pulso de laser para a excitação das moléculas em estudo.

A formação do HCO no estado eletrônico excitado é muito pouco documentada na literatura, o único autor que propôs uma reação para sua formação foi *Gaydon A.G.* [1].



Esse autor também não forneceu os parâmetros cinéticos para a reação, assim utilizou-se os parâmetros de uma reação semelhante que produz $CO + H$ em vez de HCO^* , os quais foram obtidos do trabalho de *Baulch et alli* [52].

Como o decaimento radiativo da espécie era muito rápido, a reação de decaimento não radiativo foi retirada do modelo, pois não apresentava nenhuma contribuição significativa ao processo, restando apenas a primeira para seu consumo.



Apesar do ajuste exponencial dessa espécie ser excelente, observou-se que sua concentração máxima ficou muito menor do que a das demais espécies excitadas (Figura 33, pág. 87).

Esse pequeno valor de concentração do radical HCO^* é creditado principalmente ao seu curto tempo de meia vida. O seu decaimento ocorre com velocidade muito maior do que sua formação, fato que impede que ocorra acúmulo da espécie no meio.

4.5.5.4 CH_2O^*

A Figura 37 apresenta a curva experimental de emissão de luz da espécie CH_2O^* , o seu perfil simulado de concentração e a derivada do perfil de concentração da “espécie” $h\nu_{(\text{CH}_2\text{O}^*)}$ (luminescência simulada), bem como os ajustes exponenciais de cada curva.

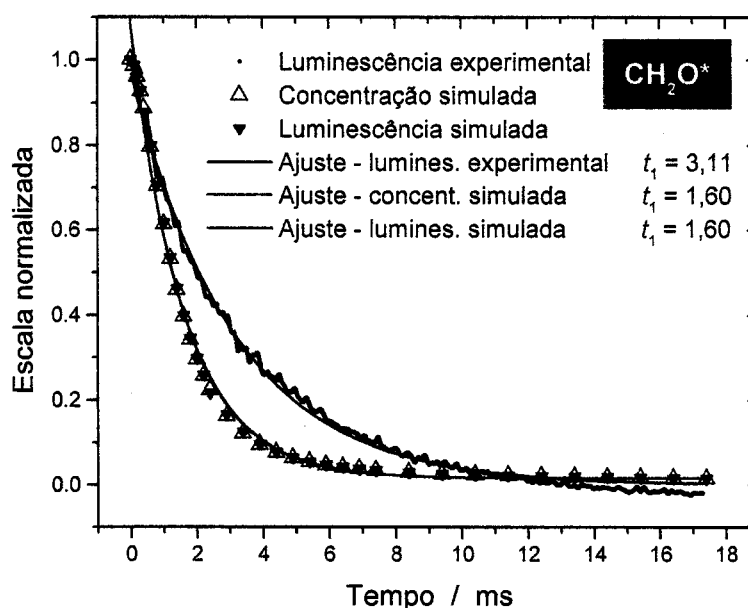
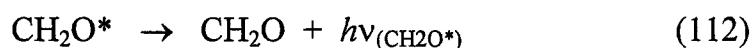
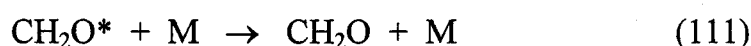
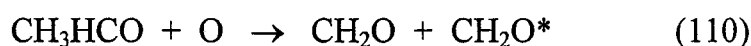
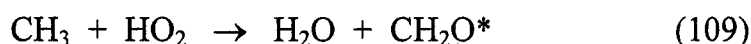


Figura 37: Comparações entre os perfis experimental e simulados da espécie CH_2O^* .

Os parâmetros t_1 apontam uma grande discrepância entre os resultados experimentais e simulados (48 %), sendo o perfil simulado mais estreito do que o experimental.

A medida experimental foi realizada em 395,2 nm e faz parte do chamado sistema *Emeléeu's* ($^1\text{A}'' - ^1\text{A}_1$) [1].

As reações diretamente envolvidas na obtenção da curva de concentração simulada da espécie CH_2O^* são mostradas abaixo:



As reações (109) e (110) foram propostas por *Gaydon* ^[1], que não forneceu os respectivos parâmetros cinéticos. Utilizou-se valores fornecidos pela literatura para reações semelhantes, que resultavam em produtos diferentes com os mesmos reagentes.

Observou-se que a reação (110) apresentou uma contribuição muito pequena na produção do formaldeído no estado excitado, sendo este, portanto, extremamente dependente das espécies CH_3 e HO_2 . Outras reações de formação, consideradas inicialmente, foram eliminadas por apresentarem contribuição insignificante, como aquelas de números (262), (265) e (266) da Tabela 13, Anexo 3.

O tempo de meia vida da espécie CH_2O^* no estado excitado foi fornecido por *Moore e Weisshaar* ^[66] como sendo um valor entre 3,4 e 6,2 μs . Um valor intermediário foi utilizado na simulação ($k = 2,26 \times 10^{05} \text{ s}^{-1}$).

A constante para decaimento não radiativo foi fornecida por *Barbieri et alli* ^[67] ($1,43 \times 10^{07} \text{ s}^{-1}$). Novamente observou-se que a constante de decaimento não radiativo é maior do que a de decaimento radiativo, o que torna a reação (111) mais importante do que a (112).

O formaldeído apresenta um estado triplete (T_1) que poderia constituir uma rota muito eficiente para a desativação não radiativa da molécula, já que o meio apresenta alta concentração de O_2 , eficiente supressor de estados triplete. Entretanto, *Moore e Weisshaar* ^[66] atentam para o fato de que esta molécula excitada apresenta níveis de energia largamente espaçados entre si, o que suprime eficientemente a ocorrência de cruzamento inter-sistema e conseqüente desativação pelo oxigênio do meio.

4.5.5.5 RADICAL CH*

A Figura 38 apresenta a curva experimental de emissão de luz do radical CH*, o seu perfil simulado de concentração e a derivada do perfil de concentração da “espécie” $h\nu_{(CH^*)}$ (luminescência simulada), bem como os ajustes exponenciais de cada curva.

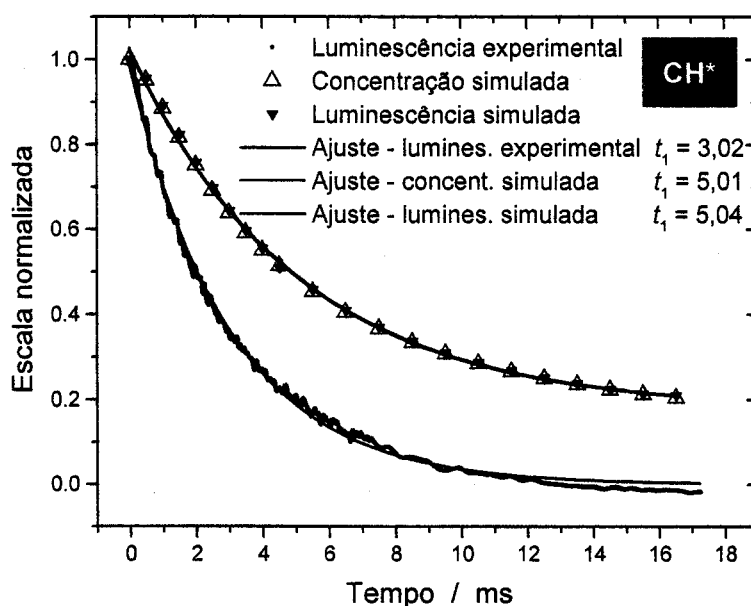
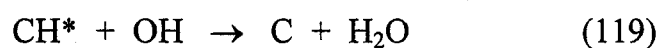
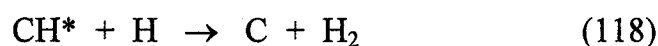
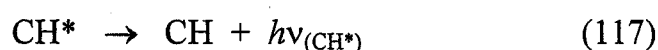
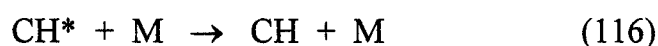
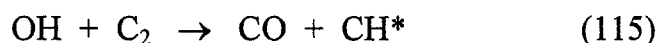
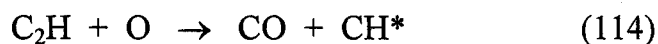
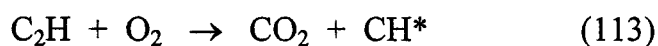


Figura 38: Comparações entre os perfis experimental e simulados do radical CH*.

Novamente observamos uma grande diferença entre os perfis experimentais e simulados, indicada também pelas diferenças entre os parâmetros t_1 , que foram de 66% para a concentração e 67% para a luminescência.

As reações diretamente envolvidas na obtenção da curva de concentração simulada do radical CH* são mostradas abaixo:



Esse radical diferencia-se das demais espécies discutidas até então por apresentar sua emissão em uma região espectral relativamente livre da presença da emissão de outras espécies. Ela é responsável pela cor azul característica das chamas de hidrocarbonetos e que também pode ser observada em chamas de etanol.

A emissão analisada é produzida pela transição (0,0) do sistema $A^2\Delta - X^2\Pi$, detectada em 431,3 nm e identificada originalmente por *Bass e Broida* ^[68], citado por *Peeters* ^[69].

Os processos de formação do radical CH^* ainda não estão bem definidos na literatura; *Gaydon* ^[1] propôs inicialmente a reação (115), entretanto *Brenig* ^[70], citado por *Peeters* ^[24], mostrou que não há produção de CH^* em um sistema contendo C_2 , CH e OH no estado eletrônico fundamental sem a presença de oxigênio atômico. Outra evidência para a existência de outras rotas de formação, no caso do presente modelo de combustão de etanol, é que o C_2 apresentou-se em baixa concentração, conforme foi verificado na simulação, o que acarretaria numa eficiência muito baixa para este processo, comparado às observações experimentais.

Segundo *Peeters* ^[24], a reação (113) foi proposta por *Renlund et alli* ^[71], enquanto que a (114) por *Glass et alli* ^[72] e *Brennen e Carrington* ^[73]. Estes autores não apresentaram os parâmetros cinéticos, que foram obtidos nos trabalhos de *Eraslan e Brown* ^[58] (reações 113 e 115) e *Devriendt e Peeters* ^[24] (reação 114).

Com relação ao consumo do CH^* , foram incluídas duas reações além dos decaimentos radiativo e não radiativo. Estas são as únicas responsáveis pela formação do radical C no modelo e não influenciam o perfil e nem a concentração do CH^* .

O parâmetro cinético para a desativação colisional do CH^* foi fornecido pela referência *Becker e Wiesen* ^[25] ($k = 9,32 \times 10^{07} \text{ s}^{-1}$). Esta reação se mostrou mais eficiente para o consumo da espécie do que a rota radiativa, cujo parâmetro foi obtido com *Gaydon* ^[1] ($0,56 \mu\text{s}$, $k = 1,79 \times 10^{06} \text{ s}^{-1}$).

Apesar de não ter sido possível ajustar perfeitamente os perfis simulados com o experimental, acredita-se que o problema não esteja diretamente relacionado às rotas de formação e consumo utilizadas, mas sim aos perfis de seus precursores. A espécie C_2H

apresenta perfil igual ao do CH^* , caso fosse possível alterá-la o mesmo provavelmente ocorreria com o CH^* .

4.5.6 Avaliação dos Resultados da Simulação

Comparando-se os valores das constantes de velocidade das reações de decaimento radiativo com aquelas de decaimento não radiativo das espécies excitadas observou-se que as rotas não radiativas apresentaram valores maiores do que as rotas radiativas, exceto para o HCO^* . Apesar disso, verifica-se que existe uma emissão intensa destes radicais nas chamas, indicando que apesar de uma rota ser mais importante do que a outra as duas contribuem para a desativação das espécies formadas no estado excitado. Como as duas rotas são muito mais rápidas do que as reações de formação destas espécies verifica-se uma concentração baixa das mesmas durante todo o processo (Figura 33, pág. 87). A alta intensidade de emissão verificada experimentalmente indica também que a taxa de formação das espécies excitadas é alta.

Dentre as cinco espécies excitadas simuladas, três apresentaram perfis muito próximos dos resultados experimentais e duas apresentaram um erro de aproximadamente 50 %. Dada a complexidade do fenômeno abordado e o grande número de variáveis manuseadas, esse resultado foi considerado muito bom. O modelo final permite o entendimento das principais rotas de formação e consumo das espécies em questão, bem como aponta claramente as espécies determinantes para todo o processo.

4.6 Correlação entre Resultados da Simulação e do Sistema de Referência

Os resultados experimentais obtidos com o sistema constituído pela câmara de combustão fechada, mostrado na Figura 14 (pág. 33), foram utilizados para balizar a elaboração do modelo cinético para a combustão do etanol. O modelo resultante é constituído por um conjunto de reações que mostram os processos que levam à formação de radicais excitados.

Seria, portanto, desejável que o modelo resultante da simulação também pudesse ser aplicado, mesmo que de forma qualitativa, aos resultados de eficiência de produção de radicais que foram obtidos dos experimentos com o sistema de referência.

Esta correlação deve ser considerada com cuidado por tratar-se da associação de resultados que, apesar de serem relativos ao processo de combustão de etanol, foram obtidos sob condições muito diversas do curso da simulação, na qual nenhuma parametrização da influência da dinâmica de propagação da chama sobre o processo de combustão foi considerada.

Pela análise dos resultados obtidos a partir dos estudos da dinâmica de propagação da chama pelo tubo de combustão no sistema de referência, concluiu-se que o deslocamento da chama ocorre segundo mecanismos diferentes para a primeira e a segunda frentes de chama. Os resultados indicaram, conforme discutido na seção 3.1.2, que os mecanismos que governam a propagação da primeira frente de chama não resultam em uma turbulência intensa, como ocorre durante a propagação da segunda frente de chama. Dessa forma há uma maior semelhança entre os processos que ocorrem na primeira frente de chama com as condições impostas durante os estudos de simulação.

Assim, as correlações que podem ser feitas entre os resultados da simulação computacional e aqueles obtidos no sistema de referência aplicam-se prioritariamente aos resultados da primeira frente de chama.

A simulação computacional realizada para a mistura B (estequiométrica) mostrou que os processos de formação dos radicais OH^* e HCO^* são fortemente dependentes da

concentração de O ou O₂ do meio, conforme indicado pelas reações (120) a (124), que representam a formação destas espécies. Também segundo a simulação, a reação (122) é a mais importante para a produção de OH*.

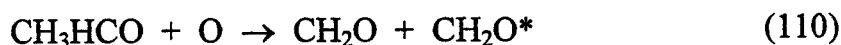


As reações de formação destas espécies permitem explicar o comportamento observado para o OH* e HCO* na primeira frente de chama das três misturas estudadas. A diminuição da eficiência de formação destes radicais que se observa da primeira frente de chama da mistura A para a primeira frente da mistura C, conforme a Tabela 9 (pág. 59), é consequência da diminuição da concentração inicial de oxigênio.

Cabe salientar que a principal rota de produção de O é a reação $\text{H} + \text{O}_2$, portanto o O₂ é precursor do O e a diminuição de sua concentração afeta a espécie atômica.

O curto tempo de meia vida do radical HCO* (30 ps) torna a sua rota de desativação não radiativa insignificante. Esse fato pode ser o responsável pelas altas intensidades de emissão observadas para este radical, que levaram aos elevados valores para sua eficiência de formação na segunda frente de chama da mistura B.

A eficiência de formação da espécie CH₂O* foi maior na chama produzida pela mistura B do que nas demais, conforme a Tabela 9 (pág. 59). Segundo resultados da simulação computacional, as reações responsáveis por sua formação são:

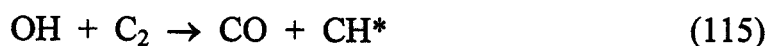
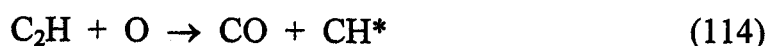


sendo a reação (110) de menor importância. Assim sua formação é fortemente dependente das concentrações das espécies CH₃ e HO₂. O radical HO₂, por sua vez, é fortemente dependente da concentração de O₂. O CH₃ depende de CH₃HCO e CH₃CO, ambos são produtos da abstração de H do etanol.

A partir destes precursores verifica-se que existe uma contribuição tanto do etanol quanto do O_2 para a produção do CH_2O^* , sendo que a proporção estequiométrica destes reagentes resultou nas melhores condições para sua formação.

O resultado observado para a mistura C, na qual verifica-se uma forte diminuição na eficiência de formação do CH_2O^* tanto na primeira quanto na segunda frente de chama, concorda com a afirmação de que a formação desta espécie depende da concentração de O_2 , haja vista o fato de que na mistura C a quantidade inicial de O_2 é menor do que nas demais misturas. Esta menor concentração inicial de O_2 deve resultar numa menor concentração de O em ambas as frentes de chama da mistura C, relativamente às demais misturas.

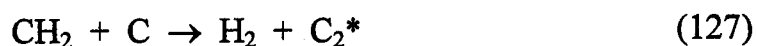
As reações de formação do radical CH^* , segundo os resultados da simulação computacional, são:



Conforme discutido no item 4.5.5.5, a reação (115) apresenta importância menor do que as demais. Assim, a formação do CH^* depende da concentração de C_2H , de O_2 e de O.

Verifica-se na Tabela 9 (pág. 59) que a mistura B proporciona as maiores eficiências de formação do radical CH^* nas duas frentes de chama, juntamente com a primeira frente de chama da mistura C. Com o auxílio da Figura 32 (pág. 81) pode-se observar que o precursor C_2H é formado por consecutivas abstrações de H do C_2H_6 , que por sua vez é formado pelo CH_3 . Chega-se, portanto, à uma situação semelhante àquela apresentada para o CH_2O^* , que supõe-se depender das concentrações de CH_3 e O_2 do meio, sendo que naquele caso também a mistura estequiométrica proporcionou as melhores eficiências de formação. Entretanto, a eficiência de formação destas espécies na primeira frente da mistura C e na segunda frente de todas as misturas é bastante diferente.

Para o radical C_2^* , a simulação indicou que das possíveis reações de formação apresentadas abaixo a (127) é a mais importante.



O CH_2 é formado a partir do C_2H_4 (que também é precursor de CH^* , conforme pode ser observado na Figura 32). O C é produzido diretamente a partir do CH^* pelas reações $\text{CH}^* + \text{H}$ e $\text{CH}^* + \text{O}$.

Observa-se na Tabela 9 (pág. 59) que a primeira frente de chama não apresentou variações significativas na eficiência de formação do C_2^* dentre as três misturas, entretanto houve aumento de eficiência da primeira para a segunda frente nas misturas A e B e diminuição na mistura C.

O comportamento observado para as variações de eficiência de formação deste radical é idêntico ao do CH^* , exceto pelo aumento que ocorre na eficiência de formação do C_2^* da primeira para a segunda frente das misturas A e B. A semelhança observada entre as eficiências de formação dos dois radicais na primeira frente é coerente com a existência de um precursor comum para os mesmos (C_2H_4) e também com a formação de C a partir do CH^* (o C é um dos reagentes para a formação do C_2^*).

CONCLUSÕES

As conclusões obtidas nesse trabalho foram as seguintes:

As velocidades de propagação das chamas pelo tubo foram da ordem de centenas de m/s com movimento acelerado, o que caracterizou os processos estudados como explosões ou deflagrações.

As explosões produzidas pelas misturas estudadas apresentaram duas frentes de chama com regiões de emissão distintas.

Os mecanismos que governam a propagação das duas frentes de chama são diferentes. A primeira frente propaga-se no início sem provocar grande movimento da massa gasosa e apresenta maior turbulência quando se aproxima do final do tubo. A segunda frente de chama é muito turbulenta desde o início e produz maior aumento de pressão, mas perde intensidade ao se aproximar do final do tubo.

A mistura estequiométrica apresenta maior velocidade de propagação e maior aceleração da frente de chama no tubo.

A simulação computacional do processo foi realizada sem a inclusão de parâmetros descritivos da dinâmica de propagação das chamas pelo tubo. Os resultados obtidos reproduziram os perfis de emissão quimiluminescente medidos experimentalmente e permitiram explicar as eficiências de formação das espécies excitadas formadas na primeira frente de chama.

A eficiência de formação de cada um dos radicais estudados é função da composição das misturas e da frente de chama na qual ele é formado.

Para a primeira frente de chama, observou-se que a eficiência de formação de OH^* e HCO^* diminuiu com a diminuição da proporção de O_2 na mistura. Para o radical CH^* a eficiência de formação manteve-se aproximadamente constante e para os demais radicais a eficiência foi maior na mistura estequiométrica.

As variações de eficiência de formação das espécies excitadas produzidas na segunda frente de chama não puderam ser explicadas a partir dos resultados da simulação computacional.

Referências Bibliográficas

- 1) Gaydon A.G., "The Spectroscopy of Flames". John Wiley & Sons, 3^a Ed., New York, (1974).
- 2) Hoyerman K.H., "Flame Structure", em "Physical Chemistry, An Advanced Treatise", Ed. Eyring H., Henderson D. e Jost W., Academic Press, Inc., New York: (1975), vol. VIB/Kinetics of Gas Reactions, cap.12.
- 3) Mavrodineanu R. e Boiteux H., "Flame Spectroscopy", John Willey & Sons, Inc., New York, (1965).
- 4) Kato H. *et al.*, "Gravity Effects of Flame Structure of Co-Axial Gas Jet Diffusion Flames Utilizing Parabolic Flight of Airbus A-300", 27th *International Symposium on Combustion / The Combustion Institute*, Work-in-Progress Poster Session, 30 (1998).
- 5) Kawakami T., Okajima S., Raghunandan B.N. e Sakuraya T., "Combustion Characteristics of Very Lean Hydrocarbon-Air Mixtures Under Microgravity", 27th *International Symposium on Combustion / The Combustion Institute*, Work-in-Progress Poster Session, 35 (1998).
- 6) Gaydon A.G. e Wolfhard H.G., "The Structure of the Reaction Zone and Its Relation to Flame Propagation. Flames, Their Structure, Radiation and Temperature", Chapman and Hall Ltd, Chap. 5 (1970).
- 7) Bechert K., *Ann. Phys.*, Leipzig, 4, 191 (1949).

- 8) Bielert U. e Sichel M., "Numerical Simulation of Premixed Combustion Processes in Closed Tubes", *Combust. Flame*, **114**, 397-419 (1998).
- 9) Kaufman F., "Chemical Kinetics and Combustion: Intricate Paths and Simple Steps", *19th International Symposium on Combustion / The Combustion Institute*, 1-10 (1982).
- 10) Darian S.T. e Vanpee M., "A Spectroscopy Study of the Premixed Acetylene - Nitrous Oxide Flame", *Combust. Flame*, **70**, 65 (1987).
- 11) Zizak G., Cignoli F. e Benecchi S., "Spatially Resolved Saturated Absorption Measurements of OH in Methane - Air Flames", *Appl. Opt.*, **26** (19) 4293 (1987).
- 12) Cattolica R.J., Yoon S. e Knuth E.L., "OH Concentration in an Atmospheric - Pressure Methane - Air Flame from Molecular - Beam Mass Spectrometry and Laser Absorption Spectroscopy", *Combust. Sci. Tech.*, **28**, 225 (1982).
- 13) Garo A., Westmoreland P.R., Howard J.B., e Longwell J.P., "Analysis of Fuel Lean Combustion Using Chemical Mechanisms", *Combust. Flame*, **72**, 271 (1988).
- 14) Yip B. e Samaniego J.M., "Direct C₂ Radical Imaging in Combustion Instabilities", *Combust. Sci. Tech.*, **84**, 81-89 (1992).
- 15) Schefer R.W., "Flame Sheet Imaging Using CH Chemiluminescence", *Combust. Sci. Tech.*, **126**, 255-270 (1997).
- 16) Luque L. e Crosley D.R., "Absolute CH Concentrations in Low-Pressure Flames Measured With Laser-Induced Fluorescence", *Appl. Phys. B*, **63**, 91 (1996).

- 17) Locke R.J., Hicks Y.R., e Anderson R.C., "OH Imaging in a Lean Burning High-Pressure Combustor", *AIAA J.*, **34** (3) 622 (1996).
- 18) Palmer J.L. e Hanson R.K., "Temperature Imaging in a Supersonic Free Jet of Combustion Gases with Two-Line OH Fluorescence", *Appl. Opt.*, **35** (3) 485 (1996).
- 19) Renfro M.W., Pack S.D., King G.B. e Laurendeau N.M., "Hidroxyl Time-Series Measurements in Laminar and Moderately Turbulent Methane/Air Diffusion Flames", *Combust. Flame*, **115**, 443-455 (1998).
- 20) Borman F., Nielsen T., Burrows M. e Andresen P., "Single-Pulse Collision-Intensive Picosecond Planar Laser-Induced Fluorescence of OH $A^2\Sigma^+$ ($v'=2$) in Atmospheric-Pressure Flames", *Appl. Phys. B*, **62**, 601 (1996).
- 21) Cheskis S., Derzi I., Iogansen A.A., "Laser Induced Fluorescence in a Pulsed Propagated Flame — A New Technique for Combustion Studies", *Combust. Sci. Tech.*, **104**, 441-447 (1995).
- 22) Samaniego J.-M., Egolfopoulos F.N. e Bowman C.T., "CO₂* Chemiluminescence in Premixed Flames", *Combust. Sci. Tech.*, **109**, 183-203 (1995).
- 23) Peeters J., Look H.V. e Ceursters B., "Absolute Rate Coefficients of Reactions of C₂H with NO and H₂ Between 295 and 440 K", *J. Phys. Chem.*, **100**, 15124-15129 (1996).
- 24) Devriendt K.E. Peeters J., "Direct Identification of the C₂H(X²Σ⁺) + O(³P) → CH(A²Δ) + CO Reaction as the Source of the CH(A²Δ → X²Π) Chemiluminescence in C₂H₂/O/H Atomic Flames", *J. Phys. Chem. A*, **101**, 2546-2551 (1997).

- 25) Becker K.H. e Wiesen P., "Measurements on the $\text{CH}^*(\text{A}^2\Delta \rightarrow \text{X}^2\Pi)$ Chemiluminescence in the $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}$ Flame and Quenching Rate Constants for Different Reactants at 297 K", *Zeitschrift Für Physikalische Chemie Neue Folge*, Bd. 161, S. 131-144 (1989).
- 26) Boullard W., Devriendt K., Borms R. e Peeters J., "Identification of Sequence $\text{CH}^*(^2\Pi) + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}$ (and $\text{C}_3\text{H} + \text{H}_2$) Followed by $\text{C}_3\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{HCO}$ (or $\text{H} + \text{CO}$) as C_2H source in $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}/\text{H}$ Atomic Flames", *J. Phys. Chem.*, **100**, 998-1007 (1996).
- 27) Vampee M. e Quang L.N., "A Study of Premixed Hydrocarbon-Fluorine Flames", *17th International Symposium on Combustion / The Combustion Institute*, 881-891 (1979).
- 28) Fitzwater D.A e Glinski R.J., "Low Pressure Chemiluminescent Reaction of Fluorine With Dimethyl Sulfoxide and the Effects of Added Oxygen", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **74**, 91-97 (1993).
- 29) Roby R.J., Hamer A.J., Johnsson E.L., Tilstra S.A. e Burt T.J., "Improved Method for Flame Detection in Combustion Turbines", *Journal of Engeneering for Gas Turbines and Power – Transactions of the ASME*, **117**, 332-340 (1995).
- 30) Yoshida A., Narisawa M., Tsuji H. e Hirose T., "Chemiluminescence Emission of C_2 , CH and OH Radicals from Opposed Jet Burner Flames", *JSME Int. J.*, B, **38**, 222-229 (1995).
- 31) Davis M.G., McGregor W.K. e Mason A.A., "OH Chemiluminescence Radiation from lean Hydrogen-Oxygen Flames", *J. Chem. Phys.*, **61** (4) 1352-1356 (1974).

- 32) Marchese A.J., Dryer F.L., Nayagam V. e Colantonio R.O., "Hydroxyl Radical Chemiluminescence Imaging and the Structure of Microgravity Droplet Flames", *26th Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute*, 1219-1126 (1996).
- 33) Burke M.L., Dimpfl W.L., Sheaffer P.M., Zittel P.F. e Bernstein L.S., "Formation of Triplet CO in Atomic of Acetylene and Carbon Suboxide", *J. Phys. Chem.*, **100**, 138-148 (1996).
- 34) Dandy D.S. e Vosen S.R., "Numerical and Experimental Studies of Hydroxyl Radical Chemiluminescence in Methane-Air Flames", *Combust. Sci. Tech.*, **82**, 131-150 (1992).
- 35) Bertran C.A., Marques C.S.T. e Benvenuti L.H., "Chemiluminescence from Ethanol Vapour / Oxygen Flames", *27th International Symposium on Combustion / The Combustion Institute*, Work-in-Progress Poster Session, 16 (1998).
- 36) Arbilla G., Bertran C.A. e Benvenuti L.H., "Cinética dos Processos Químicos, na Região da Frente de Chama, em Misturas Explosivas de Vapor de Etanol / Oxigênio", *19^a Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, FQ-080 (1996).
- 37) Bertran C.A., Marques C.S.T. e Benvenuti L.H., "Cinética e Simulação para a Combustão de Acetileno/O₂ e de Etanol/O₂ Produzida em Câmara fechada", *22^a Reunião Anual de Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, FQ-003 (1999).
- 38) Benvenuti L.H., e Bertran C.A., "Construção de um Sistema para Mapeamento Resolvido no Tempo da Emissão de Chamas Explosivas. Estudo de Misturas de vapor de Etanol e Oxigênio", *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química - Unicamp, SP (1995).

- 39) Marques C.S.T. e Bertran C.A., "Distribuição de Espécies Luminescentes em Chamas Explosivas de C_2H_2/O_2 ", *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química - Unicamp, SP (1996).
- 40) Bertran C.A., Marques C.S.T. e Benvenutti L.H., "Mapping of Luminescent Species in a Flame Front", *Combust. Sci. Tech.*, **139**, 1-13 (1998).
- 41a) Oriel Instruction Manual, ¼ Meter Grating Monochromator Model 77200, Oriel Corporation, Stratford.
- 41b) Oriel Booklet of Grating Efficiency Curves, Oriel Corporation, Stratford.
- 42) Catálogo BURLE para Fotomultiplicadoras. Burle Electron Tubes, Lancaster, 39.
- 43) Bertran C.A., Marques C.S.T. e Benvenutti L.H., "Excited Radicals from Acetylene / Oxygen Combustion in a Closed Chamber", *27th International Symposium on Combustion / The Combustion Institute*, Work-in-Progress Poster Session, 3 (1998).
- 44) Chomiak J., "Combustion: A Study in Theory, Fact and Application", Gordon and Breach Science Publishers, Montreux, p. 391 (1990).
- 45) Dunphy M.P., Patterson P.M. e Simmie M., "High Temperature Oxidation of Ethanol, Part 2.—Kinetic Modeling", *J. Chem. Soc. FARADAY TRANS.*, **87** (16) 2549-2559 (1991).
- 46) Norton T.S. e Dryer F.L., "An Experimental and Modeling Study of Ethanol Oxidation Kinetics in an Atmospheric Pressure Flow Reactor", *Int. J. of Chem. Kinet.*, **24**, 319-344 (1992).

- 47) Dagaut P., Boettner J.C. e Cathonnet M., "Kinetic Modeling of Ethanol Pyrolysis and Combustion", *J. Chim. Phys.*, **89**, 867-884 (1992).
- 48) Marinov N.M., "A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation", *Int. J. Chem. Kinet.*, **31** (3) 183-220 (1999).
- 49) Turányi, T., "KINAL: A Program Package for Kinetic Analysis of Reaction Mechanisms", *Comput. and Chem.*, **14** p. 253-254 (1990).
- 50) Turányi, T., "KINAL: A Program Package for Kinetic Analysis of Reaction Mechanisms — User's Manual Version 2.0 (1991).
- 51) Dagaut P., Cathonnet M. e Boettner J.C., "Kinetics of Ethane oxidation", *Int. J. Chem. Kinet.*, **23**, 437-455 (1991).
- 52) Baulch D.L. *et al.*, "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling - Supplement I", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23** (6) (1994).
- 53) Hidaka Y., Halttori K., Okano T., Inami K., Abe T. e Koike T., "Shock Tube and Modeling Study of Acetylene Pyrolysis and Oxidation", *Combust. Flame*, **107**, 401-417 (1996).
- 54) Williams B.A., e Pasternack L., "The effect of Nitric Oxide on Premixed Flames of CH₄, C₂H₆, C₂H₄ and C₂H₂", *Combust. Flame*, **111**, 87-110 (1997).
- 55) Tsang W., "Comparison Between Experimental and Calculated Results on the Decomposition of Chemically Activated Alcohols", *Int. J. Chem. Kinet.*, **8**, 193 (1976).
- 56) Natarajan K. e Bhaskaran K.A. "An Experimental and Analytical Study of Methanol Ignition Behind Shock-Waves", *Combust. Flame*, **43** (1) 35-49 (1981).

- 57) Shuler K.E. "Adiabatic Correlation Rules for Reactions Involving Polyatomic Intermediate Complexes and their Application to the Formation of OH ($^2\Sigma^+$) in the H₂-O₂ Flame", *J. Chem. Phys.* **21**, 624-632 (1953).
- 58) Eraslan A.N. e Brown R.C., "Chemiiionization and Ion-Molecule Reactions in Fuel-Rich Acetylene Flames", *Combust. Flame*, **74**, 19-37 (1988).
- 59) Berman M.R., Fleming J.W., Harvey A.B. e Lin M.C., "Temperature Dependence of CH Radical Reactions with O₂, NO, CO and CO₂", *19th Symposium (International) on Combustion – The Combustion Institute*, 73-79 (1982).
- 60) Tamura M., Luque J., Harrington J.E., Berg P.A., Smith G.P., Jeffries J.B. e Crosley D., "Laser-Induced Fluorescence of Seeded Nitric Oxide as a Flame Thermometer", *Appl. Phys. B: Lasers Opt.*, **66** (4) 503-510 (1998).
- 61) Green A.E.S. e Xue H., "Kinetic Modeling of Spectra of Flames with Suppressants", *Int. J. Quant. Chem.: Quant. Chem. Symp.*, **29**, 703-709 (1995).
- 62) Filseth S.V., Hancock G., Fournier J. e Meier K., "Quenching of C₂(a³Π_u) Produced in an Intense Infrared Laser Field", *Chem. Phys. Lett.*, **61** (2) 288-292 (1979).
- 63) Sappey A.D. e Crosley D.R., "Laser-Induced Fluorescence in the B-X System of the HCO Radical", *J. Chem. Phys.* **93** (11) 7601-7608 (1990).
- 64) Vasudev R. e Zare R.N., "Laser Optogalvanic Study of HCO $\tilde{A}$ State Predissociation", *J. Chem. Phys.*, **76** (11) 5267-5270 (1982).
- 65) Shiu Y.J. e Chen I.C., "Radiative Lifetime of the HCO B²A' State", *Chem. Phys. Lett.*, **222**, 245-349 (1994).

- 66) Moore B.C. e Weisshaar J.C., "Formaldehyde Photochemistry*", *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 525-555 (1983).
- 67) Barbieri G., Di Maio F.P., Lignola P.G. e Loiacono M.L., "Modeling Methane Cool Flames and Ignitions", *Combust. Sci. Tech.*, **106**, 83-102 (1995).
- 68) Bass A.M. e Broida H.P., *NBS Monogr. (U.S.)*, 24 (1961).
- 69) Peeters J., "Key Reactions in the Oxidation of Acetylene by Atomic Oxygen", *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **106** (6) 337 (1997).
- 70) Brenig H.H. (1981) Ph.D. Thesis, Wuppertal.
- 71) Renlund A.M., Shokoohi F., Reisler H. e Wittig C., "Gas-Phase Reactions of $C_2H(X\text{-Approximately } 2\text{-Sigmat})$ With O_2 , H_2 and CH_4 Studied via Time-Resolved Product Emissions", *Chem. Phys. Lett.*, **84** (2) 293-299 (1981).
- 72) Glass G.P., Kistiakowsky G.P., Michael J.V. e Niki H., *Symp.(Int.) Combust. [Proc.]*, **10**, 513 (1965).
- 73) Brennen W, e Carrington T., *J. Chem. Phys.*, **46**, 7 (1967).
- 74) Markus M.W., Roth P. e Just T., "A Shock Tube Study of the Reactions of CH with CO_2 and O_2 ", *Intern. J. Chem. Kinet.*, **28**, 171-179 (1996).
- 75) Baulch D.L. *et al.*, "Evaluated Kinetic Data for Combustion Modelling - Supplement I", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **21** (3) (1992).

- 76) Tamura M., Berg P.A., Harrington J.E., Luque J., Jeffries J.B., Smith G.P. e Crosley D.R., "Collisional Quenching of CH(A), OH(A), and NO(A) in Low Pressure Hydrocarbon Flames", *Combust. Flame*, **114**, 502-514 (1998).

ANEXO 1

Comparações entre os resultados do sistema padrão com aqueles obtidos após a primeira modificação do sistema.

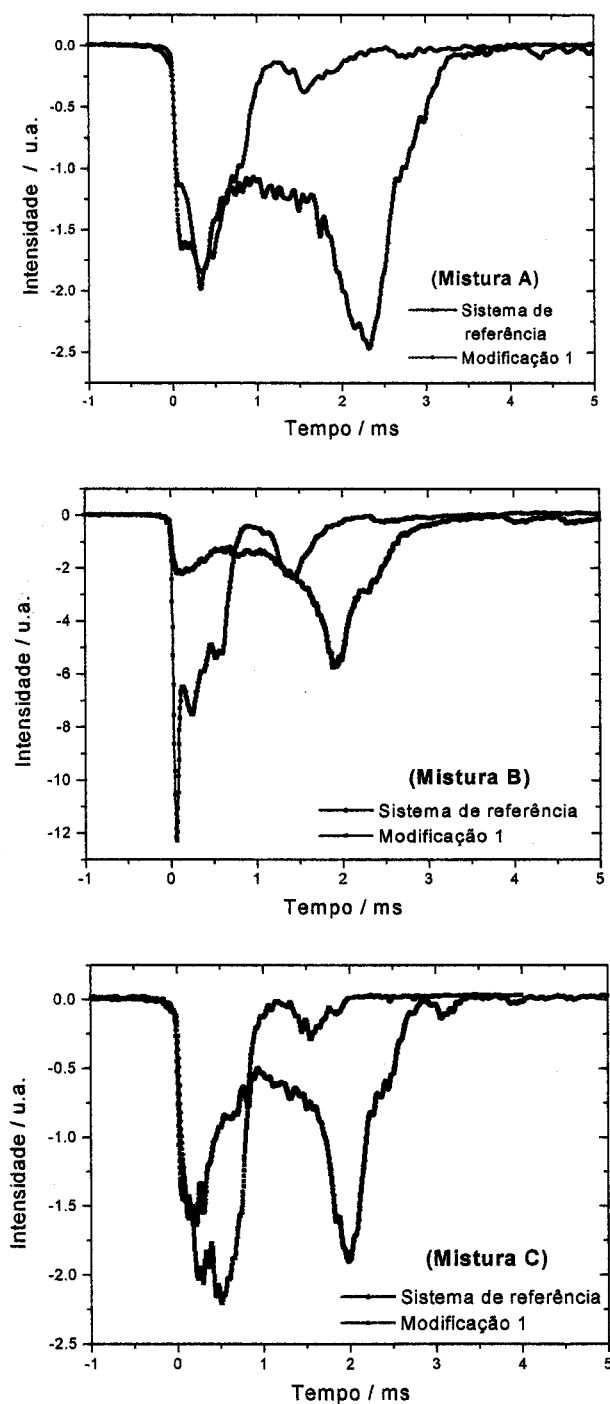


Figura 39: Comparações entre os resultados obtidos com o sistema padrão com aqueles obtidos com a modificação número 1 (mudança na posição da janela de análise) para as emissões do radical OH^* (306,4 nm).

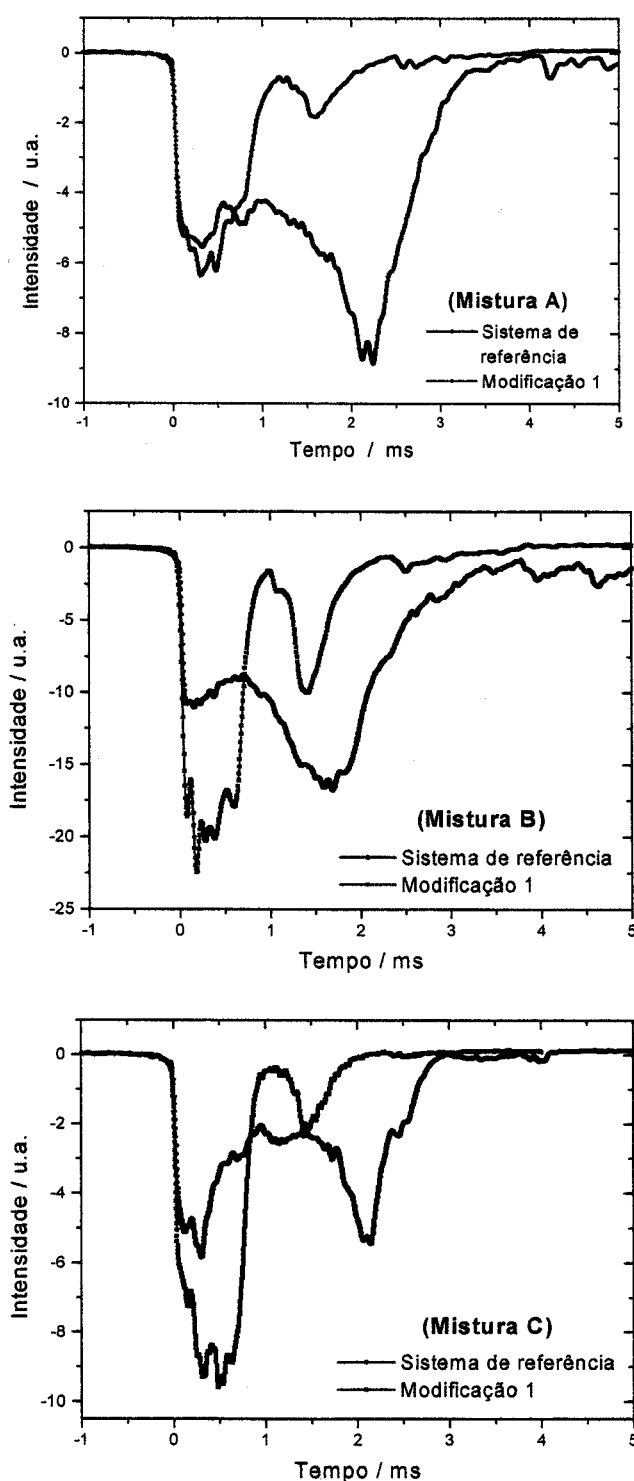


Figura 40: Comparações entre os resultados obtidos com o sistema padrão com aqueles obtidos com a modificação número 1 (mudança na posição da janela de análise) para as emissões do radical HCO^* (318,6 nm).

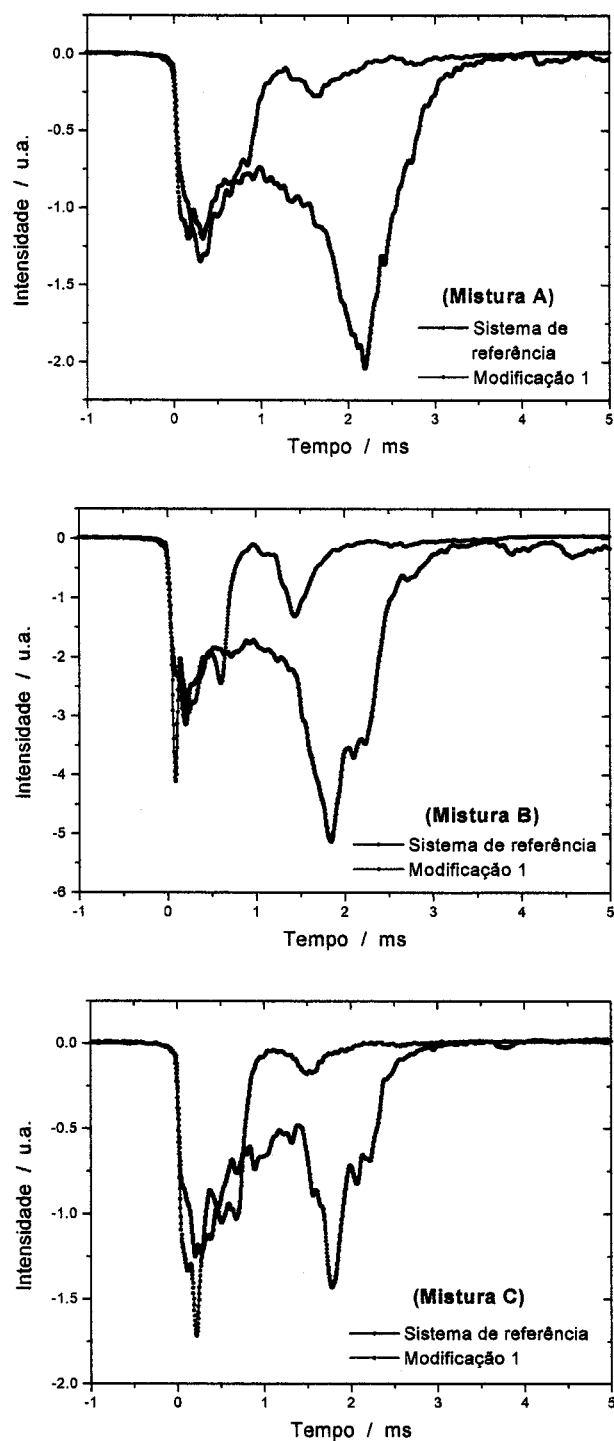


Figura 41: Comparações entre os resultados obtidos com o sistema padrão com aqueles obtidos com a modificação número 1 (mudança na posição da janela de análise) para as emissões da espécie CH_2O^* (395,2 nm).

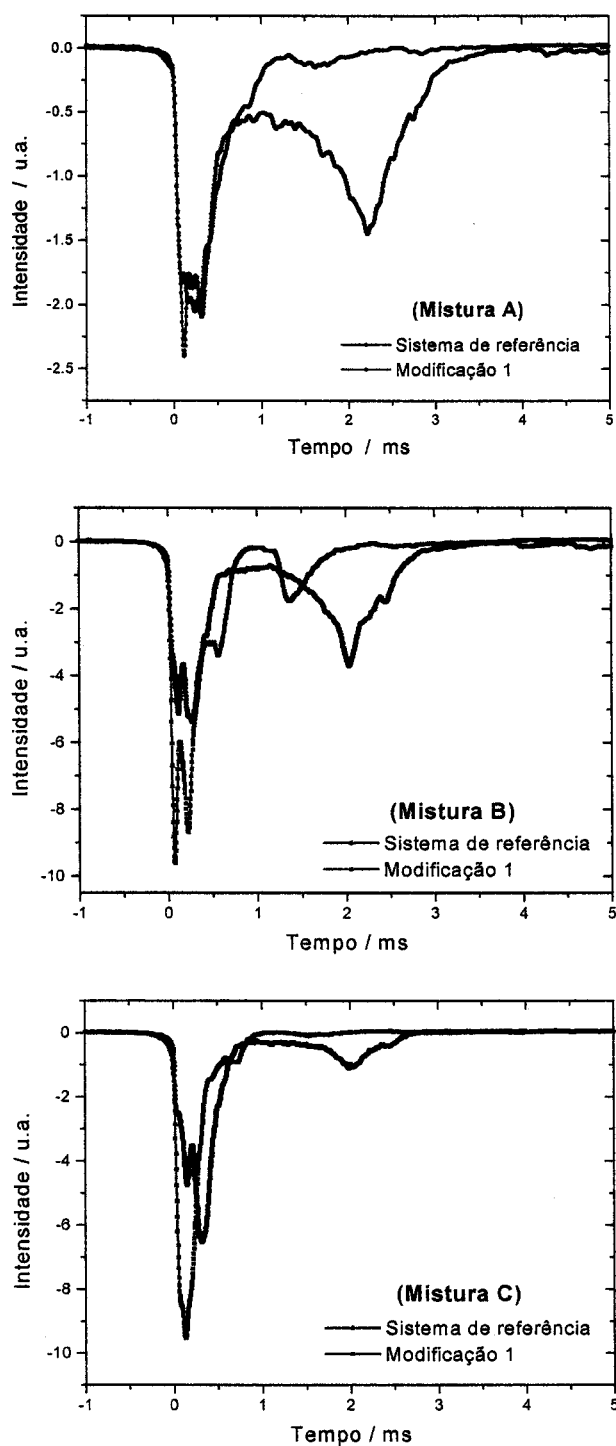


Figura 42: Comparações entre os resultados obtidos com o sistema padrão com aqueles obtidos com a modificação número 1 (mudança na posição da janela de análise) para as emissões do radical CH^* (431,3 nm).

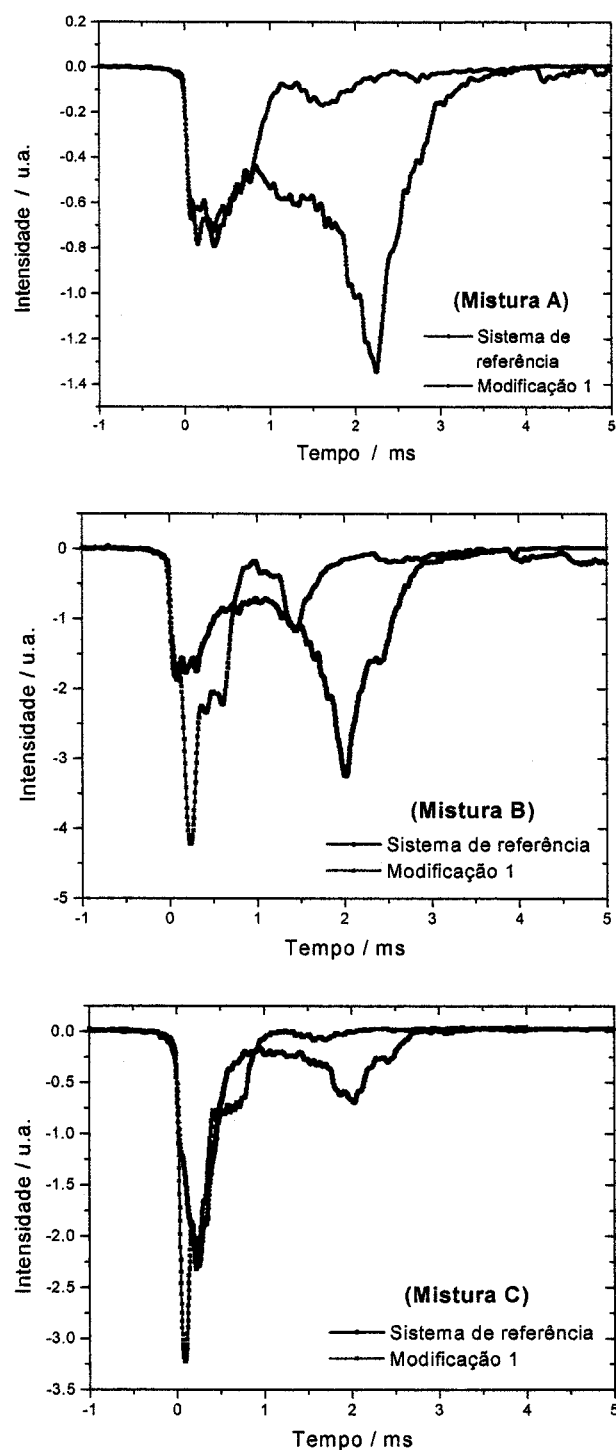


Figura 43: Comparações entre os resultados obtidos com o sistema padrão com aqueles obtidos com a modificação número 1 (mudança na posição da janela de análise) para as emissões do radical C_2^* (516,5 nm).

ANEXO 2

Resultados obtidos com análises de GC-MS de misturas de vapor de etanol/O₂ queimadas e não queimadas.

Para a implementação destas análises o sistema experimental utilizado foi idêntico ao apresentado na Figura 14 (pág. 33), exceto pelo sistema de detecção que foi removido. Outra alteração foi a substituição de uma das janelas das extremidades por uma tampa equipada com um septo, que permitiu a coleta de amostras gasosas do interior do sistema com o uso de uma seringa para injeção de amostras gasosas *Hamilton* (500 µl).

Foram realizadas análises com a mistura C antes da sua queima e com as três misturas depois da queima. Após a preparação de cada amostra a pressão interna do sistema foi elevada até 1 atm com a introdução de argônio, para possibilitar a coleta da amostra. As injeções foram feitas em triplicata.

As condições utilizadas no cromatógrafo para a análise foram as seguintes:

Coluna Ultra-2 (Fenil Metil Silicone) 25m × 0,2 mm × 0,33 µm

Forno: 75°C

Injetor e detector: 120°C

Tempo de análise: 5 minutos

Splittit: 15 psi × 1:50

Vazão: 0,6 ml / min. (He)

Volumes injetados: 100 e 150 µl para todas as amostras

Equipamento utilizado: GC – HP 5890; MS HP 5988A

A Figura 44 apresenta o padrão de fragmentação da molécula de etanol, segundo a biblioteca do próprio equipamento.

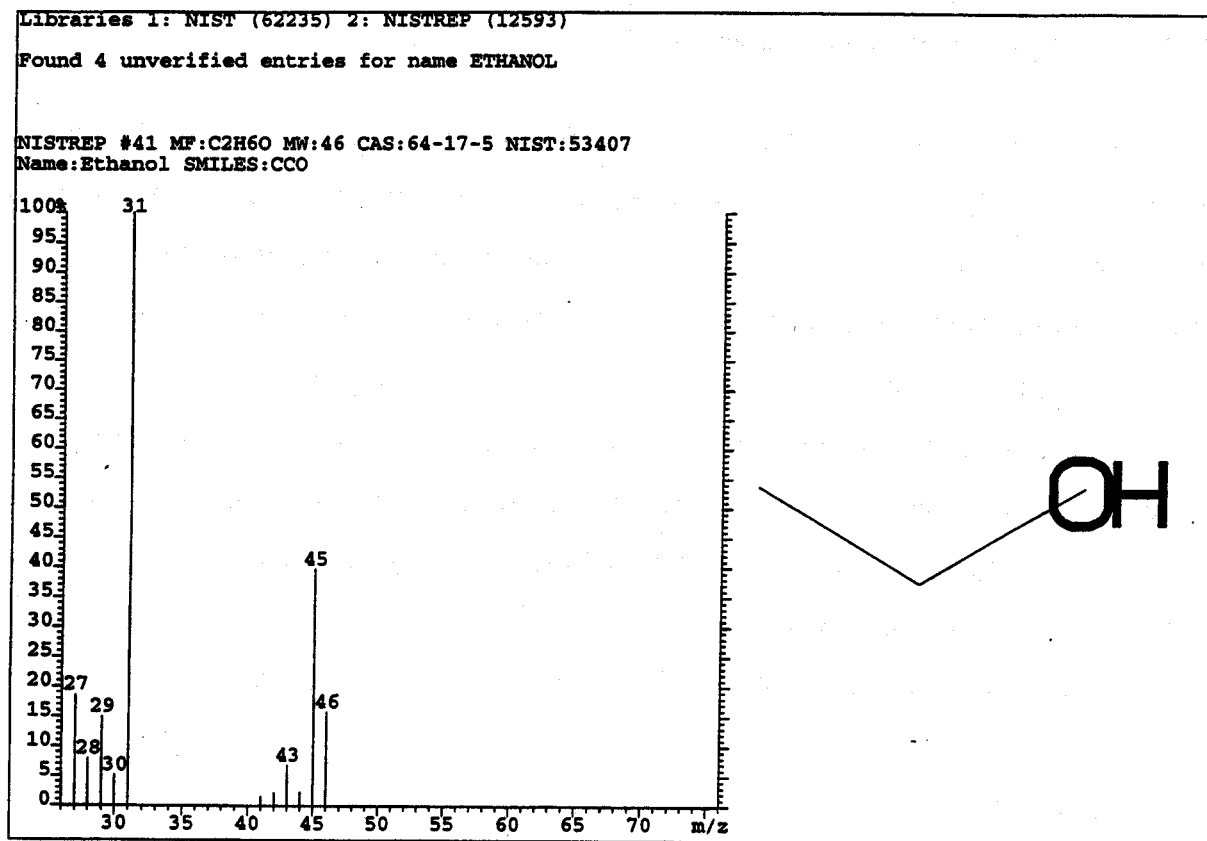


Figura 44: Padrão de fragmentação do etanol.

As Figuras 45 e 46 apresentam, respectivamente, o cromatograma e a abundância dos principais íons observados com a injeção de uma amostra da mistura C (sobreestequiométrica) não queimada.

As Figuras 47 a 52 apresentam as mesmas informações das Figuras 45 e 46 para as misturas A, B e C após sua queima.

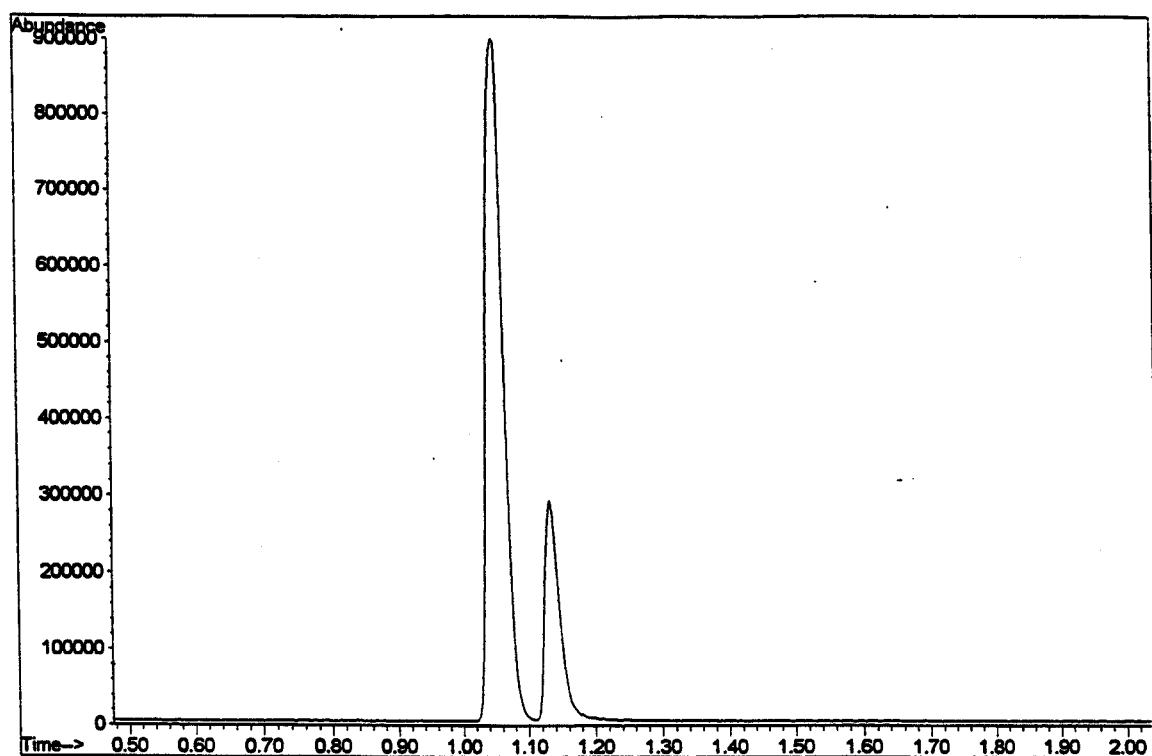


Figura 45: Cromatograma obtido para a mistura C não queimada (sobreestequiométrica).

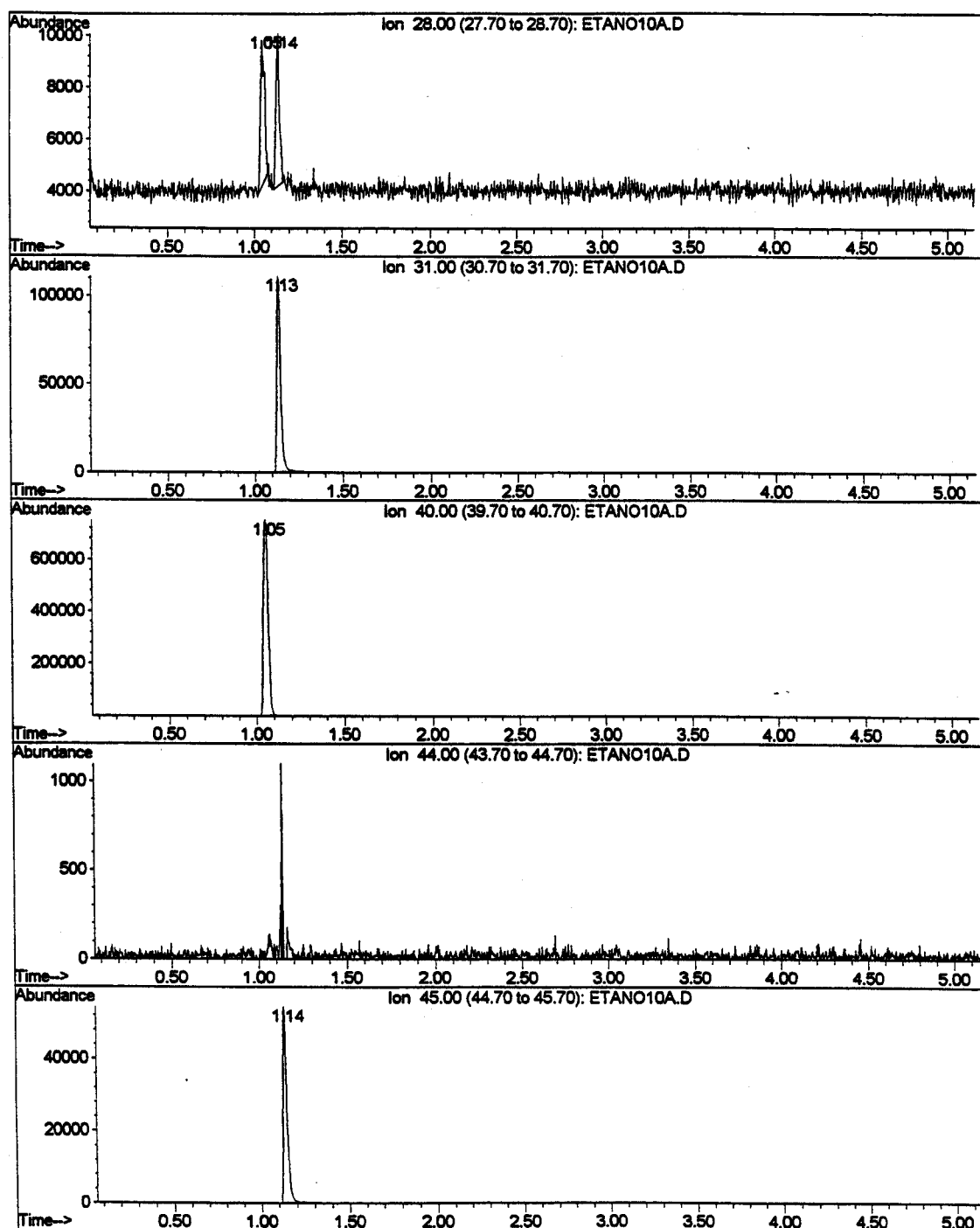


Figura 46: Abundância dos principais íons para a mistura C não queimada (sobreestequiométrica).

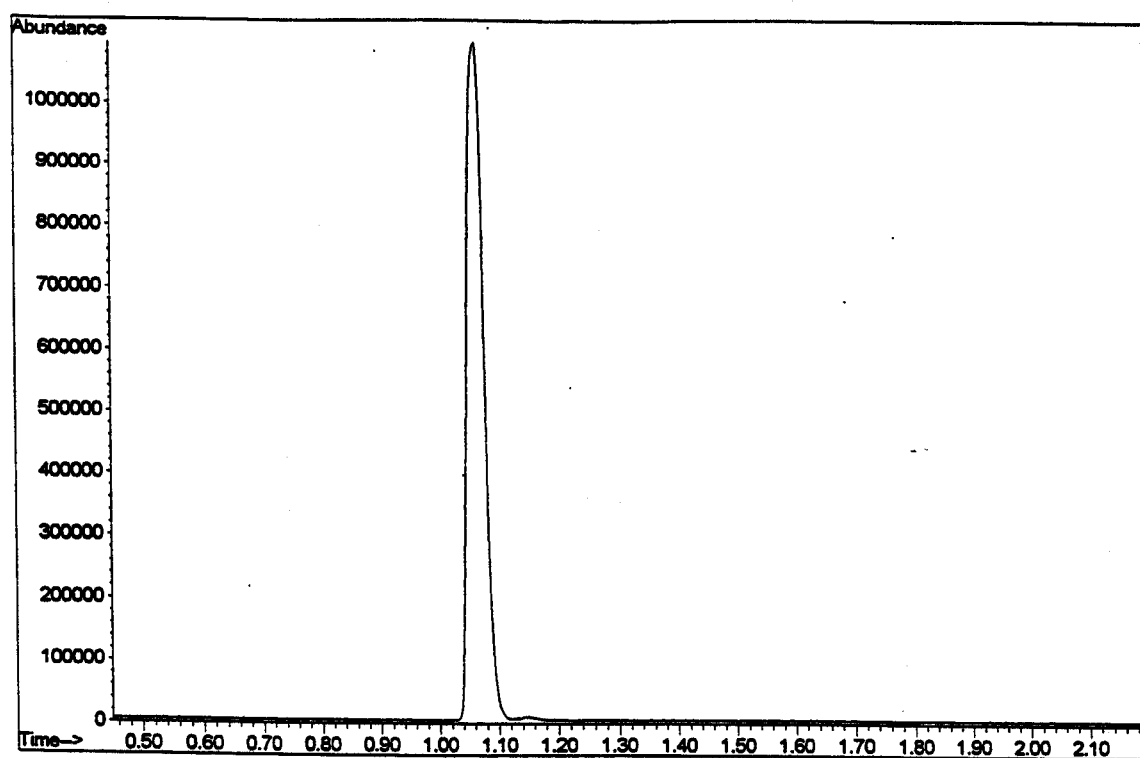


Figura 47: Cromatograma obtido para a mistura A queimada (subestequiométrica).

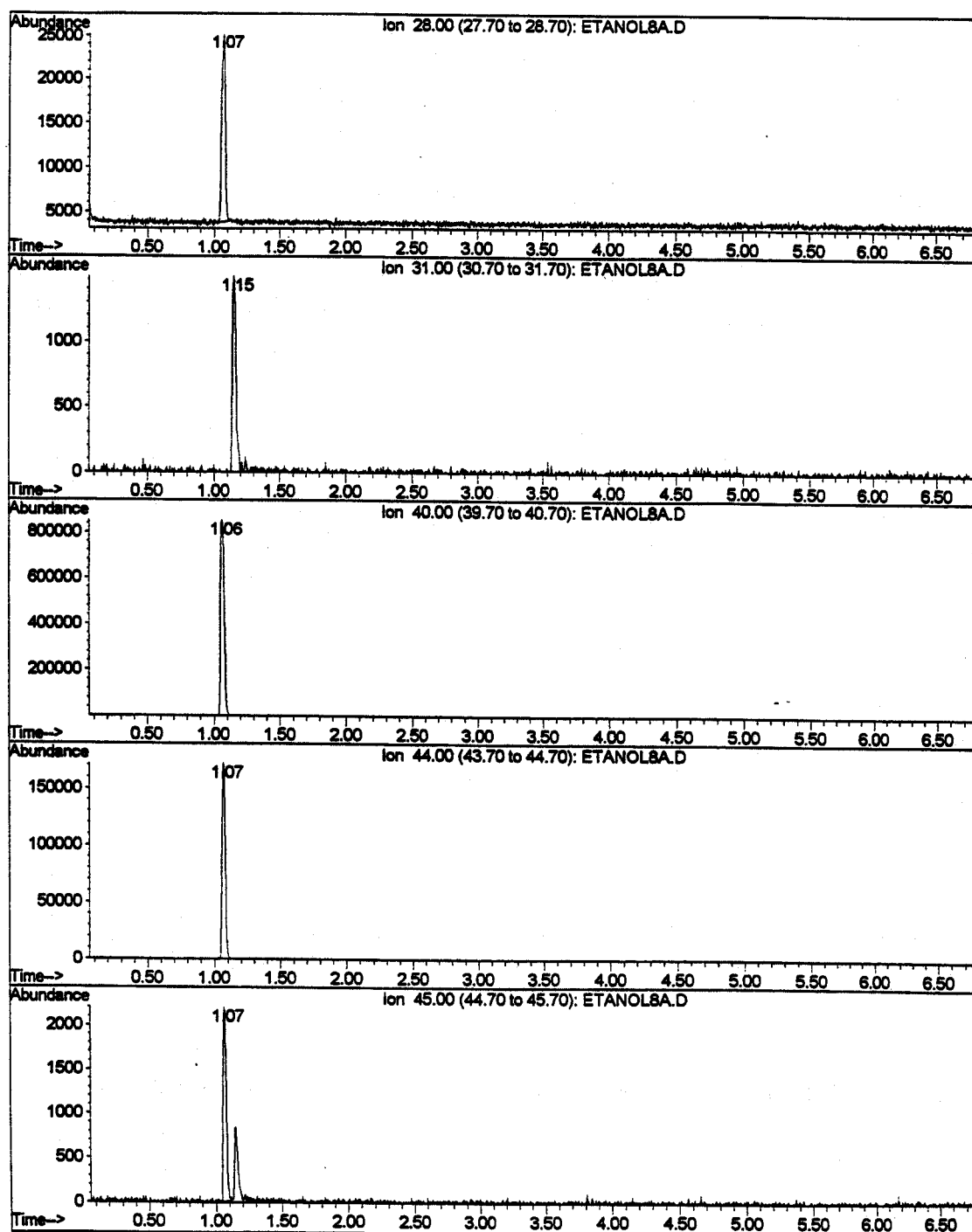


Figura 48: Abundância dos principais íons para a mistura A queimada (subestequiométrica).

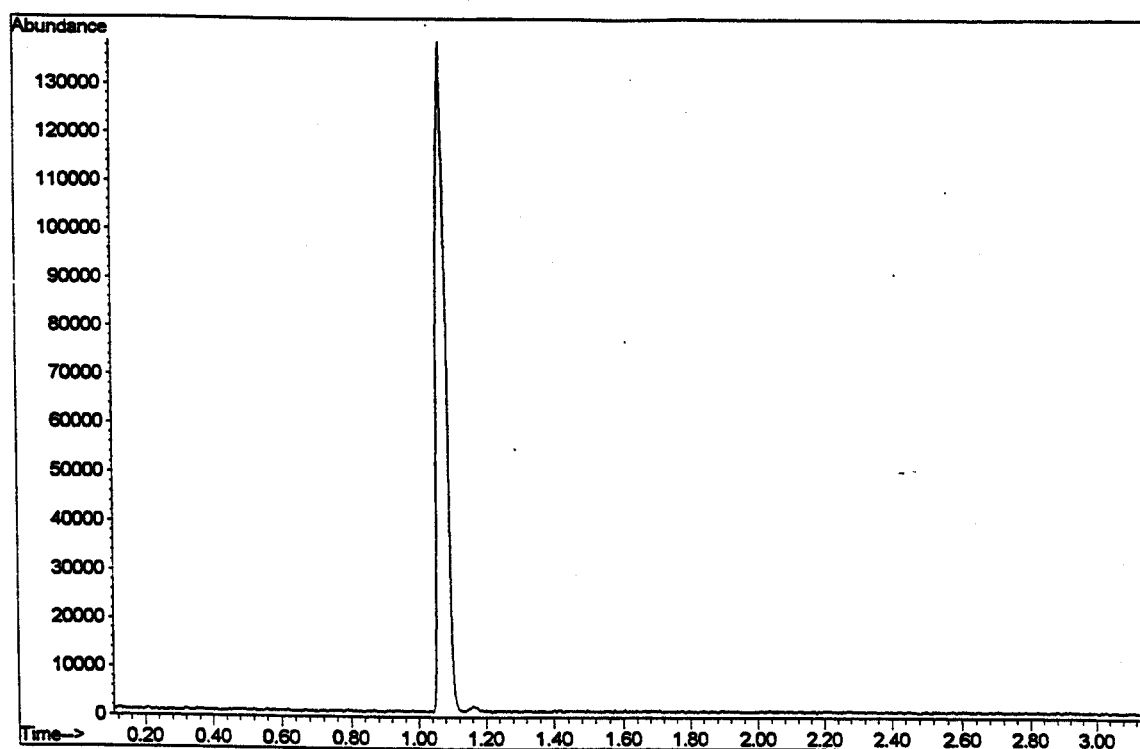


Figura 49: Cromatograma obtido para a mistura B queimada (estequiométrica).

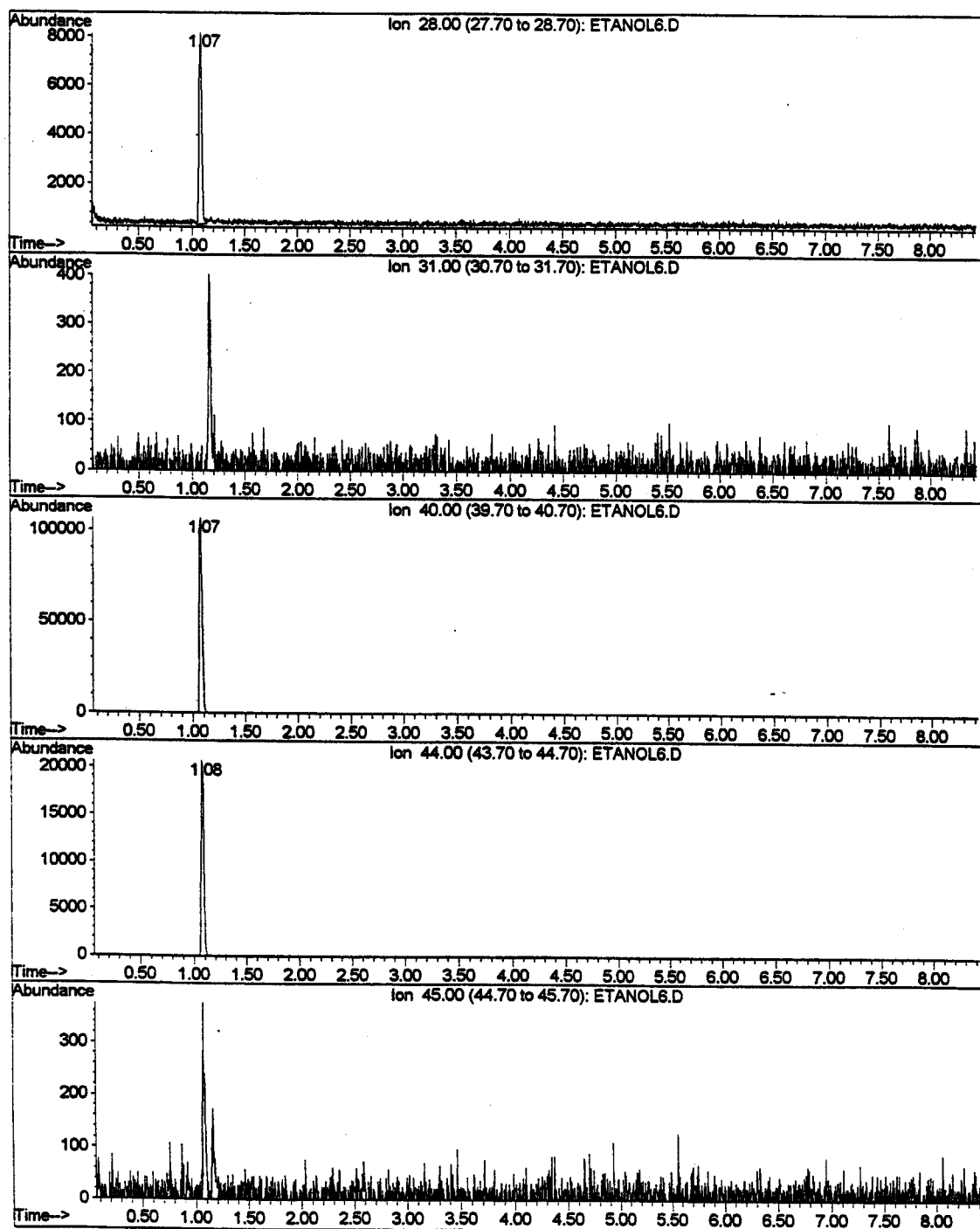


Figura 50: Abundância dos principais ions para a mistura B queimada (estequiométrica).

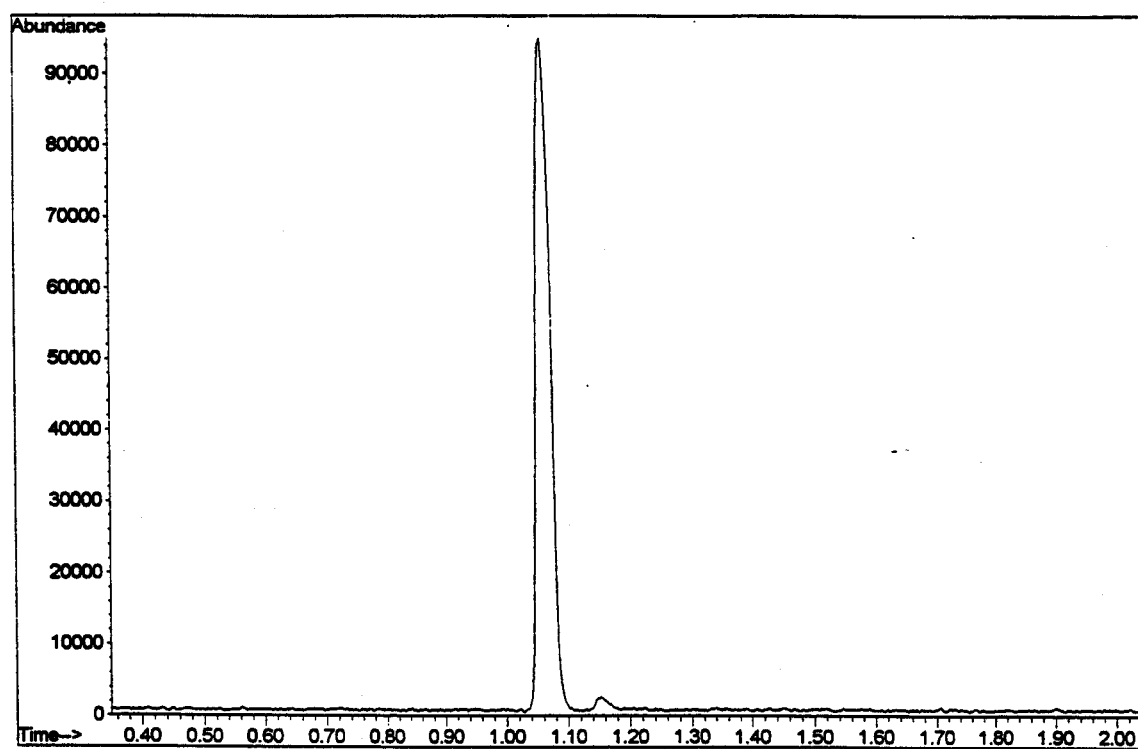


Figura 51: Cromatograma obtido para a mistura C queimada (sobreestequiométrica).

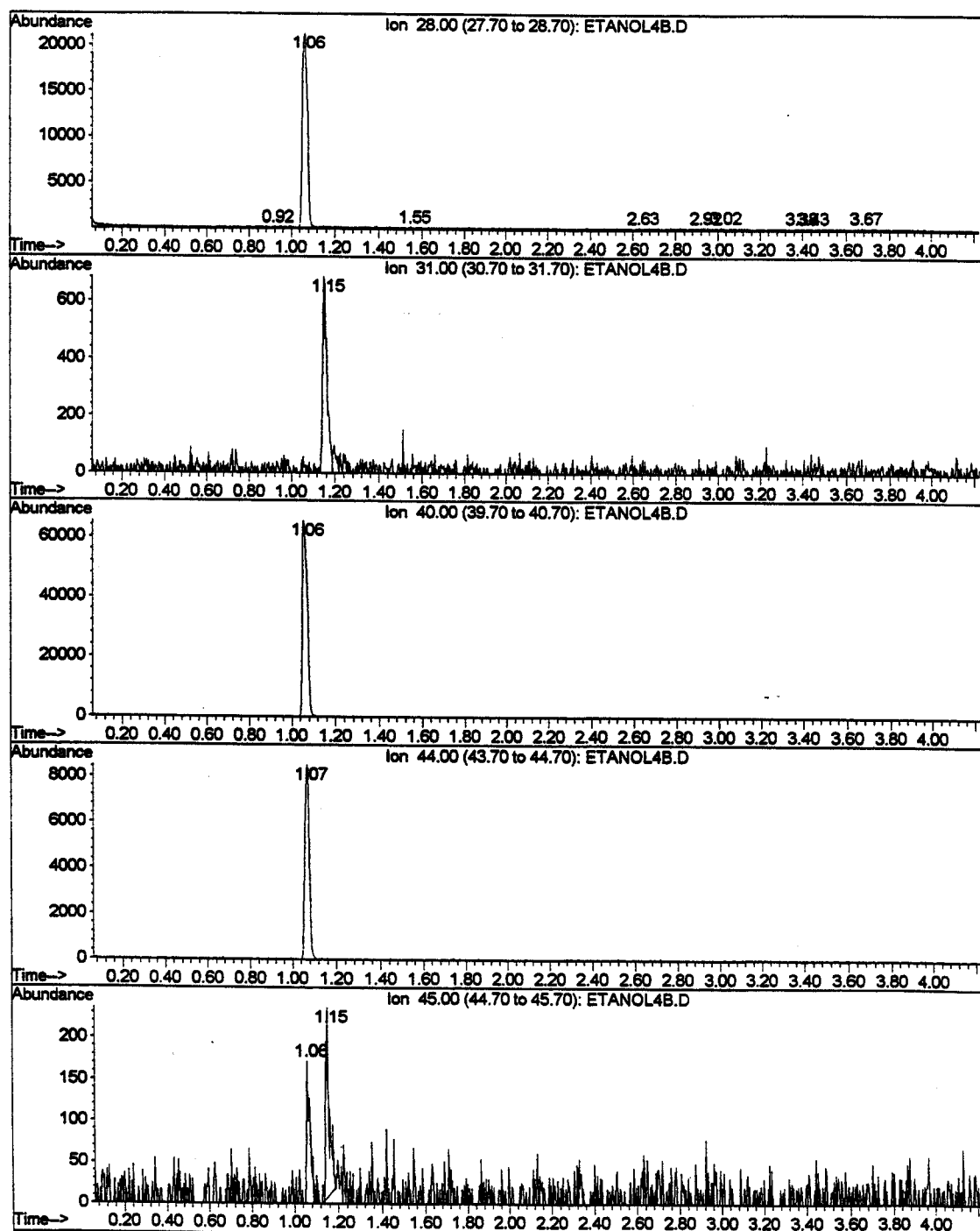


Figura 52: Abundância dos principais íons para a mistura C queimada (sobreestequiométrica).

O maior pico observado nos quatro cromatogramas com tempo de retenção de 1,06 s, conforme atribuição de picos do Espectrômetro de Massa, refere-se ao gás argônio, injetado no sistema para igualar a pressão interna com a atmosférica.

O cromatograma da mistura C não queimada é apresentado na Figura 45. Pode-se observar nessa Figura a presença de um segundo pico bem definido, com tempo de retenção de 1,13 s, referente ao etanol. Os cromatogramas das Figuras 47 e 49 praticamente não apresentam este segundo pico. O cromatograma da Mistura C após a queima (Figura 51), entretanto, apresenta um pico reduzido, indicando a presença de etanol residual.

Este resultado demonstra que, ao queimar-se a mistura C, que apresenta maior quantidade relativa de etanol, o consumo deste reagente não foi completo. Dessa forma fez-se necessária a quantificação, mesmo que de forma aproximada, da quantidade de etanol não queimado dessa mistura. Esta quantificação possibilitou a comparação da eficiência com que a queima do etanol no sistema resulta em radicais excitados e como esta eficiência muda com as condições de queima.

É sabido que a Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa não é considerada como uma técnica quantitativa por excelência, porém a escolha deste método analítico neste trabalho atendeu o compromisso de facilidade de execução versus menor precisão de resultados. Como os resultados foram usados para uma análise qualitativa do comportamento da eficiência de formação dos radicais, o método foi escolhido em função da facilidade de injeção das amostras gasosas, da dificuldade de obter-se curvas de calibração para etanol gasoso e também da separação cromatográfica e detecção seletiva dos componentes da mistura após a queima.

A adição de uma grande quantidade de argônio na cela de reação após a queima, para equalizar a pressão com a pressão atmosférica e possibilitar a coleta de amostras gasosas com uma seringa de cromatografia, permitiu considerar esta substância como um padrão interno. Essa facilidade permitiu que as variações de sensibilidade do detector de massa durante as análises fossem corrigidas e as características quantitativas deste método consideradas satisfatórias para a normalização da área integrada sob a curva de emissão

quimiluminescente, representando a quantidade total de radicais formados por mol de etanol queimado.

A integração da corrente iônica registrada no espectrômetro de massa para todo o espectro, para cada um dos íons característicos do etanol e do argônio, foi utilizada na quantificação do etanol presente na mistura em relação ao argônio, para cada um dos espectros de interesse.

A partir da fragmentação do etanol, apresentada na Figura 44, foi escolhida a soma da corrente total dos fragmentos de massa 31 e 45 para quantificar esta substância.

O cálculo da proporção de etanol em cada uma das amostras foi realizado comparando-se primeiro a soma da corrente total dos fragmentos de massa 31 e 45 com a corrente total do argônio (fragmento de massa 40). Considerando-se a corrente total do argônio como 100 %, obteve-se a proporção de etanol presente na amostra com relação ao argônio da mesma. Considerando-se também que a quantidade de argônio é praticamente a mesma em todas as amostras, foi feita a comparação entre as proporções de etanol nas misturas queimadas com aquela da mistura não queimada. A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 11: Proporção de etanol residual após a queima, com relação à quantidade inicial da mistura C.

Misturas queimadas	Porcentagem de etanol na mistura queimada com relação à mistura C não queimada.
A	Não detectado
B	Não detectado
C	10 %

Os valores apresentados na Tabela 12 foram obtidos a partir do cálculo do número de mols de um gás presentes em um volume de 1 litro a temperatura de 323 K, segundo a equação dos gases ideais. A pressão para cada uma das misturas corresponde à pressão parcial inicial de vapor de etanol antes da queima.

Estes valores foram utilizados na obtenção dos dados apresentados na Tabela 9 (pág. 59), conforme discutido naquela seção. O número de moles da mistura C, mostrado

na Tabela 12, corresponde ao valor obtido pela equação dos gases ideais para a mistura C menos 10 % desse valor, que corresponde à quantidade residual após a queima.

Tabela 12: Número de moles de etanol efetivamente queimado em cada mistura para um volume de 1 litro a 50 °C.

Mistura	Número de mols queimados em 1 litro a 323 K ($\times 10^{-3}$)
A	2,28
B	3,28
C	3,71

ANEXO 3

Tabelas contendo reações utilizadas na simulação computacional

Tabela 13: Reações que compõe o modelo computacional preliminar da combustão do etanol. Os parâmetros são dados segundo a equação: $k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E/RT)$. As unidades utilizadas são: cm^3 , mol, s e cal.

	Reações	A	n	E	Ref.
Sub-modelo para o etanol (1 a 40)					
★ 1	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3$	2,51E+12	0	3800	47
2	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH}$	5,00E+12	0	0	47
3	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$	1,26E+12	0	8500	47
★ 4	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4$	8,13E+10	0	3680	47
5	$\text{EtOH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$	2,51E+16	0	84300	47
6	$\text{EtOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	5,00E+16	0	91200	47
7	$\text{EtOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1,00E+14	0	76700	47
★ 8	$\text{EtOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	4,00E+13	0	50900	47
★ 9	$\text{EtOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$	2,70E+13	0	49900	47
★ 10	$\text{EtOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2,00E+13	0	56000	47
11	$\text{EtOH} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2$	6,60E+13	0	9680	47
12	$\text{EtOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2$	3,50E+12	0	4570	47
13	$\text{EtOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1,76E+12	0	4570	47
14	$\text{EtOH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{OH}$	1,70E+13	0	3900	47
15	$\text{EtOH} + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{OH}$	5,00E+12	0	4400	47
16	$\text{EtOH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	4,82E+13	0	6860	47
17	$\text{EtOH} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	2,56E+06	2,06	860	47
18	$\text{EtOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$	8,00E+06	1,78	-1540	47
19	$\text{EtOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,14E+06	2	914	47
20	$\text{EtOH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	2,00E+13	0	17000	47
21	$\text{EtOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{CH}_4$	1,47E+12	0	11700	47
22	$\text{EtOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_4$	3,90E+11	0	97000	47
23	$\text{EtOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	7,90E+10	0	9400	47
24	$\text{EtOH} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6$	1,50E+12	0	11700	47
25	$\text{EtOH} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{C}_2\text{H}_6$	4,00E+11	0	9700	47
26	$\text{EtOH} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_3\text{OH}$	4,00E+11	0	9700	47
27	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	1,00E+26	-4,45	3720	47
28	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1,81E+12	0	0	47
29	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,00E+13	0	0	47
★ 30	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	0,00E+00	0	0	47
31	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2$	7,83E+12	0	0	47
★ 32	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + 2 \text{OH}$	1,00E+13	0	0	47
★ 33	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH}$	1,21E+14	0	0	47
34	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	4,00E+13	0	20000	47
★ 35	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2$	9,77E+10	0	1590	47
★ 36	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}_2$	1,00E+14	0	0	47
★ 37	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH}$	1,21E+14	0	0	47
★ 38	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	1,00E+14	0	0	47
★ 39	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00E+14	0	0	47
★ 40	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} + \text{M}$	1,00E+13	0	27000	47

Modelo básico (41 a 240)

★ 41	$2\text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2 + \text{M}$	7,31E+17	-1	0	51
★ 42	$2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	1,14E+17	-1	0	51
★ 43	$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	6,20E+16	-0,6	0	51
★ 44	$\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	1,70E+13	0	47800	51
★ 45	$\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$	3,87E+04	2,7	6260	51
46	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	1,90E+14	0	16800	51
47	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	8,00E+17	-0,8	0	51
★ 48	$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	8,62E+21	-2	0	51
49	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	2,16E+08	1,51	3430	51
50	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	1,50E+10	1,14	17300	51
51	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,89E+13	0	-497	51
★ 52	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	1,81E+13	0	-400	51
53	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	4,22E+13	0	1410	51
54	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2\text{OH}$	4,95E+13	0	143	51
55	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	1,18E+14	0	2730	51
56	$2\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1,46E+13	0	5090	51
★ 57	$2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,56E+16	-1,51	149	51
58	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,78E+12	0	326	51
59	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	1,70E+12	0	3750	51
60	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	1,00E+13	0	3590	51
61	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	2,80E+13	0	6400	51
62	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	1,50E+14	0	23700	51
63	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	4,40E+06	1,5	-740	51
★ 64	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	2,83E+13	0	-454	51
65	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	2,53E+12	0	47700	51
66	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	1,85E+17	-1	17000	51
★ 67	$\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00E+14	0	0	51
★ 68	$\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	3,00E+13	0	0	51
★ 69	$\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	3,00E+13	0	0	51
★ 70	$\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	7,22E+13	0	0	51
71	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	4,22E+12	0	0	51
★ 72	$\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4$	1,20E+14	0	0	51
73	$\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH} + \text{H}$	3,00E+13	0	0	51
★ 74	$\text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	4,70E+04	2,72	18200	51
★ 75	$2\text{HCO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	1,80E+13	0	0	51
★ 76	$2\text{HCO} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{CO}$	3,00E+12	0	0	51
★ 77	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}$	0,00E+00	0	0	51
78	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	1,12E+13	0	24600	51
79	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,55E+07	1,83	2770	51
80	$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	6,92E+08	1,56	8490	51
81	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	8,58E+03	3,05	7940	51
★ 82	$\text{CH}_4 + \text{CH}_2 \rightarrow 2\text{CH}_3$	4,30E+12	0	10000	51
★ 83	$\text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H} + \text{M}$	1,90E+16	0	91600	51
84	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	4,00E+13	0	5000	51
★ 85	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	7,63E+13	0	58600	51
★ 86	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}$	2,64E+19	-1,8	8070	51
★ 87	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{H} + \text{CH}_3\text{O}$	5,74E+12	-0,23	13900	51
88	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	8,90E+18	-1,8	8070	51
★ 89	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	3,19E+12	-0,53	10800	51
★ 90	$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	8,43E+13	0	0	51
91	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	7,00E+13	0	15100	51

92	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	6,00E+12	0	33700	51
93	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	0,00E+00	0	0	51
94	$2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	3,01E+13	0	13500	51
95	$2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	0,00E+00	0	0	51
★ 96	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	2,41E+13	0	0	51
★ 97	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	2,41E+12	0	0	51
98	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	1,13E+07	2	3000	51
★ 99	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	2,50E+13	0	0	51
★100	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}$	9,08E+13	0	656	51
★101	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	3,89E+13	0	-149	51
102	$\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	5,52E+12	0	-2030	51
★103	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	4,30E+10	0	-500	51
104	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	6,90E+11	0	500	51
105	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}$	1,60E+12	0	1000	51
★106	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1,87E+10	0	-1000	51
★107	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	8,64E+10	0	-500	51
108	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	1,00E+14	0	4500	51
★109	$\text{CH}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	1,10E+11	0	1000	51
★110	$2 \text{CH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	3,20E+13	0	0	51
★111	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	4,00E+13	0	0	51
★112	$\text{CH}_2 + \text{CH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	4,00E+13	0	0	51
113	$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{C}_3\text{H}_3$	1,20E+13	0	6620	51
114	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCO}$	3,01E+10	0	2870	51
★115	$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5$	6,50E+12	0	7910	51
★116	$\text{pC}_3\text{H}_4 + \text{M} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{H} + \text{M}$	4,70E+18	0	80000	51
★117	$\text{pC}_3\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{HCCO} + \text{CH}_3$	6,30E+12	0	2010	51
★118	$\text{CH} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$	3,00E+13	0	0	51
★119	$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	1,00E+14	0	0	51
120	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{O}$	3,30E+13	0	0	51
121	$\text{CH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	2,00E+13	0	0	51
★122	$\text{CH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{CO}$	3,40E+12	0	690	51
123	$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	6,00E+13	0	0	51
★124	$\text{CH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	3,00E+13	0	0	51
125	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	4,88E+15	0	22800	51
★126	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,00E+11	0	0	51
★127	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,00E+13	0	0	51
★128	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1,30E+13	0	0	51
★129	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	2,00E+13	0	0	51
★130	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	2,35E+10	0	1790	51
131	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	1,15E+11	0	1280	51
132	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	1,57E+13	0	2980	51
★133	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HCO} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	9,00E+13	0	0	51
★134	$\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6$	2,41E+13	0	0	51
★135	$\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4$	2,41E+13	0	0	51
★136	$\text{CH}_3\text{O} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5$	1,20E+11	0	7000	51
★137	$\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	5,72E+16	0	76500	51
138	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	4,00E+12	0	11700	51
139	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3,43E+09	1,18	-447	51
140	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	1,81E+13	0	3090	51
141	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	1,12E+08	1,69	2130	51
142	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$	2,04E+13	0	39000	51
143	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_4$	8,91E-13	7,4	-960	51

★144	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H$	0,00E+00	0	0	51
145	$C_2H_6 + HO_2 \rightarrow C_2H_5 + H_2O_2$	1,21E+12	0	17600	51
146	$C_2H_6 + OH \rightarrow C_2H_5 + H_2O$	5,13E+06	2,06	860	51
147	$C_2H_6 + O \rightarrow C_2H_5 + OH$	1,14E-07	6,5	274	51
148	$C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$	5,00E+02	3,5	5210	51
★149	$C_2H_6 + O_2 \rightarrow C_2H_5 + HO_2$	1,00E+13	0	51000	51
★150	$C_2H_6 + CH_3O \rightarrow C_2H_5 + CH_3OH$	3,02E+11	0	7000	51
151	$C_2H_6 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + CH_4$	3,97E+05	2,5	17700	51
★152	$C_2H_5 + HO_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O_2$	3,00E+11	0	0	51
153	$C_2H_5 + HO_2 \rightarrow CH_3 + CH_2O + OH$	2,50E+13	0	0	51
★154	$C_2H_5 + OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	2,41E+13	0	0	51
★155	$C_2H_5 + OH \rightarrow CH_3 + CH_2O + H$	2,41E+13	0	0	51
★156	$C_2H_5 + O \rightarrow CH_2O + CH_3$	4,24E+13	0	0	51
★157	$C_2H_5 + O \rightarrow CH_3HCO + H$	5,30E+13	0	0	51
★158	$CH_3CH_2O + O \rightarrow C_2H_4 + OH$	3,05E+13	0	0	51
★159	$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_4 + H_2$	1,25E+14	0	8000	51
160	$C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$	1,70E+10	0	-670	51
★161	$C_2H_5 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$	4,37E-04	5	8300	51
★162	$2 C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_6$	1,40E+12	0	0	51
★163	$C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_2 + H_2 + M$	3,00E+17	0	79400	51
★164	$C_2H_4 + M \rightarrow C_2H_3 + H + M$	2,97E+17	0	96600	51
165	$C_2H_4 + HO_2 \rightarrow C_2H_4O + OH$	6,22E+12	0	19000	51
166	$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	2,02E+13	0	5960	51
167	$C_2H_4 + O \rightarrow H_3 + HCO$	1,08E+14	0	7430	51
168	$C_2H_4 + O \rightarrow CH_2 + HCO + H$	5,66E+12	0	1490	51
169	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	3,36E-07	6	1690	51
170	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_5$	1,05E+14	-0,5	655	51
★171	$C_2H_4 + O_2 \rightarrow C_2H_3 + HO_2$	4,00E+13	0	61500	51
★172	$2 C_2H_4 \rightarrow C_2H_5 + C_2H_3$	5,00E+14	0	64700	51
173	$C_2H_4 + CH_3 \rightarrow C_2H_3 + CH_4$	3,97E+05	2,5	20000	51
174	$C_2H_4O \rightarrow CH_4 + CO$	3,16E+14	0	57000	51
175	$C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H$	0,00E+00	0	0	51
★176	$C_2H_3 + HO_2 \rightarrow CH_3 + CO + OH$	3,00E+13	0	0	51
★177	$C_2H_3 + OH \rightarrow C_2H_2 + H_2O$	3,00E+13	0	0	51
★178	$C_2H_3 + OH \rightarrow CH_3HCO$	3,00E+13	0	0	51
★179	$C_2H_3 + O \rightarrow CH_3 + CO$	3,00E+13	0	0	51
★180	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	3,00E+13	0	0	51
★181	$C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + HCO$	3,00E+12	0	-250	51
★182	$C_2H_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	4,37E-04	5	8300	51
★183	$C_2H_3 + C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5$	1,50E+13	0	10000	51
★184	$C_2H_3 + HCO \rightarrow C_2H_4 + CO$	9,03E+13	0	0	51
★185	$C_2H_3 + CH_2O \rightarrow C_2H_4 + HCO$	5,42E+03	2,81	5860	51
★186	$2 C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_4$	1,08E+13	0	0	51
187	$pC_3H_4 + CH_3 \rightarrow C_3H_3 + CH_4$	2,00E+12	0	7700	51
★188	$C_2H_2 \rightarrow C_2H + H$	2,37E+32	-5,28	131000	51
189	$C_2H_2 + HO_2 \rightarrow CH_2CO + OH$	1,00E+13	0	18300	51
190	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	3,39E+07	2	14000	51
191	$C_2H_2 + OH \rightarrow HCCOH + H$	5,06E+05	2,3	13500	51
192	$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_2CO + H$	2,19E-04	4,5	-1000	51
★193	$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_3 + CO$	4,85E-04	4	-2000	51
194	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	6,02E+13	0	22300	51
195	$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	1,52E+04	2,8	497	51

★196	$C_2H_2 + O \rightarrow HCCO + H$	6,50E+03	2,8	497	51
197	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow HCCO + OH$	2,00E+08	1,5	30100	51
★198	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow C_2H + HO_2$	1,20E+13	0	74500	51
★199	$C_3H_3 + O \rightarrow C_2H + HCO + H$	1,39E+14	0	0	51
200	$C_2H_2 + CH_3 \rightarrow H + pC_3H_4$	2,73E+17	-1,96	20600	51
★201	$C_3H_3 + O \rightarrow C_2H_2 + CO + H$	1,40E+14	0	0	51
202	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH^*$	1,00E+08	0	0	51
203	$HCCOH + H \rightarrow CH_2CO + H$	1,00E+13	0	0	51
★204	$C_2H + OH \rightarrow HCCO + H$	2,00E+13	0	0	51
★205	$C_2H + O \rightarrow CO + CH$	1,00E+13	0	0	51
206	$C_2H + O_2 \rightarrow 2 CO + H$	5,00E+13	0	1510	51
207	$CH_2CO + M \rightarrow CH_2 + CO + M$	4,11E+15	0	59300	51
208	$CH_2CO + O_2 \rightarrow CH_2O + CO_2$	1,00E+08	0	0	51
★209	$CH_2CO + OH \rightarrow HCCO + H_2O$	7,50E+12	0	2000	51
★210	$CH_2CO + O \rightarrow CH_2 + CO_2$	1,76E+12	0	1350	51
★211	$CH_2CO + O \rightarrow HCCO + OH$	1,00E+13	0	8000	51
212	$CH_2CO + H \rightarrow CH_3 + CO$	4,54E+09	1,28	3160	51
★213	$CH_2CO + H \rightarrow HCCO + H_2$	5,00E+13	0	8000	51
214	$HCCO + M \rightarrow CH + CO + M$	6,00E+15	0	58800	51
★215	$HCCO + OH \rightarrow HCO + CO + H$	1,00E+13	0	0	51
★216	$HCCO + O \rightarrow 2 CO + H$	1,93E+14	0	590	51
★217	$HCCO + H \rightarrow CH_2 + CO$	1,50E+14	0	0	51
218	$HCCO + O_2 \rightarrow 2 CO + OH$	1,46E+12	0	2500	51
★219	$HCCO + CH_2 \rightarrow C_2H + CH_2O$	1,00E+13	0	2000	51
★220	$HCCO + CH_2 \rightarrow C_2H + CH_2O$	3,00E+13	0	0	51
★221	$CH_3OH \rightarrow CH_3 + OH$	0,00E+00	0	0	51
222	$CH_3OH + HO_2 \rightarrow CH_2OH + H_2O_2$	6,30E+12	0	19400	51
223	$CH_3OH + OH \rightarrow CH_2OH + H_2O$	4,53E+11	0,33	1160	51
224	$CH_3OH + OH \rightarrow CH_3O + H_2O$	3,63E+11	0,7	5870	51
★225	$CH_3OH + O \rightarrow CH_2OH + OH$	1,00E+13	0	4690	51
226	$CH_3OH + H \rightarrow CH_2OH + H_2$	4,00E+13	0	6100	51
★227	$CH_3OH + CH_2O \rightarrow 2 CH_3O$	1,55E+12	0	79600	51
228	$CH_3OH + CH_3 \rightarrow CH_2OH + CH_4$	3,57E+11	0	8660	51
229	$CH_3OH + CH_3 \rightarrow CH_3O + CH_4$	4,68E+05	2,33	12800	51
★230	$CH_2OH + M \rightarrow CH_2O + H + M$	1,00E+14	0	25100	51
★231	$CH_2OH + H \rightarrow CH_2O + H_2$	3,00E+13	0	0	51
232	$CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	2,17E+14	0	4690	51
233	$CH_3HCO \rightarrow CH_3 + HCO$	2,45E+16	0	84100	51
234	$CH_3HCO + HO_2 \rightarrow CH_3CO + H_2O_2$	1,70E+12	0	10700	51
235	$CH_3HCO + OH \rightarrow CH_3CO + H_2O$	1,00E+13	0	0	51
236	$CH_3HCO + O \rightarrow CH_3CO + OH$	5,00E+12	0	1790	51
237	$CH_3HCO + H \rightarrow CH_3CO + H_2$	4,00E+13	0	4210	51
238	$CH_3HCO + O_2 \rightarrow CH_3CO + HO_2$	2,00E+13	0,5	42200	51
239	$CH_3HCO + CH_3 \rightarrow CH_3CO + CH_4$	2,00E-06	5,64	2460	51
240	$CH_3CO + M \rightarrow CH_3 + CO + M$	8,64E+15	0	14400	51
Reações com espécies excitadas (241 a 282)					
241	$C_2H + H \rightarrow H_2 + C_2^*$	1,00E+12	0	0	58 ^a
242	$C_2H + O_2 \rightarrow CO_2 + CH^*$	4,47E+15	0	25000	58
243	$C_2H + O \rightarrow CO + CH^*$	7,08E+11	0	0	58
244	$C_2 + OH \rightarrow CO + CH^*$	3,39E+12	0	0	58
245	$CH + O_2 \rightarrow CO + OH^*$	1,35E+11	0,67	25700	1 ^a

246	$\text{CH}_2 + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2^*$	1,00E+12	0	0	10 ^a
247	$\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{OH}^*$	1,00E+08	0	0	1 ^a
248	$\text{CH}^* + \text{H} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$	1,51E+14	0	0	58
249	$\text{CH}^* + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	5,75E+13	0	0	58
250	$\text{CH}^* + \text{OH} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	3,02E+13	0	0	58
251	$\text{CH}^* + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}$	3,02E+13	0	0	58
252	$\text{CH}^* + \text{M} \rightarrow \text{CH} + \text{M}$	3,98E+10	0,5	0	58
253	$\text{CH}^* \rightarrow \text{CH} + h\nu$	1,91E+06	0	0	58
254	$\text{CH}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	1,35E+14	0,67	25700	58
255	$\text{CH}^* + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{O}$	1,00E+16	0	0	58
256	$\text{CH}^* + \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{O}_2$	2,57E+16	0	41400	58
257	$\text{CH}^* + \text{CO} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{O}$	3,55E+11	0	9410	58
258	$\text{OH}^* + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	3,98E+10	0,5	0	b
259	$\text{OH}^* \rightarrow \text{OH} + h\nu$	1,00E+06	0	0	54 ^c
260	$\text{C}_2^* + \text{M} \rightarrow \text{C}_2 + \text{M}$	3,98E+10	5	0	b
261	$\text{C}_2^* \rightarrow \text{C}_2 + h\nu$	5,88E+06	0	0	c
262	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}^*$	1,00E+12	0	0	67
263	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}^*$	4,00E+13	0	5000	1 ^a
264	$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{HCO}^*$	1,00E+14	0	0	1 ^a
265	$2 \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}^*$	1,15E+11	0	1280	1 ^a
266	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}^*$	1,00E+13	0	4690	1 ^a
267	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}^*$	5,00E+12	0	1790	1 ^a
268	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2^* + \text{M}$	2,83E+13	0	-4540	1 ^a
269	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2^*$	3,30E+13	0	0	74 ^a
270	$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{H} + \text{CO}^*$	1,00E+14	0	0	33 ^a
271	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}^*$	3,89E+13	0	-149	33 ^a
272	$\text{CH}_2\text{O}^* + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	1,00E+12	0	0	67
273	$\text{CH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + h\nu$	1,00E+06	0	0	c
274	$\text{HCO}^* + \text{M} \rightarrow \text{HCO} + \text{M}$	1,00E+12	0	0	d
275	$\text{HCO}^* \rightarrow \text{HCO} + h\nu$	1,00E+06	0	0	c
276	$\text{CO}_2^* + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	3,98E+10	0,5	0	b
277	$\text{CO}_2^* \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu$	1,00E+06	0	0	c
278	$\text{CO}^* + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{M}$	3,98E+10	0,5	0	b
279	$\text{CO}^* \rightarrow \text{CO} + h\nu$	1,00E+06	0	0	c
280	$2 \text{CH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2^*$	5,012E+13	0	0	32 ^a
281	$\text{C} + \text{CH} \rightarrow \text{H} + \text{C}_2^*$	5,012E+13	0	0	32 ^a
282	$\text{C} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}^* + \text{M}$	2,830E+13	0	-4540	1 ^a

As reações marcadas com uma estrela foram removidas do modelo durante o procedimento descrito na seção 4.5.1.

As referências indicadas com os sobrescritos a, b, c, d trazem apenas a reação, sem os parâmetros cinéticos, os quais foram estimados segundo as regras a seguir:

^a foram utilizadas as constantes de reações muito semelhantes, onde a diferença está apenas na formação da espécie no estado fundamental ao invés de excitado.

^b foi utilizada a mesma constante para a desativação não radioativa do CH^* , segundo a Ref. [58].

^c foi utilizado o valor do inverso do tempo de meia vida da espécie OH^* , segundo a Ref. [54].

^d foi utilizado o valor do inverso do tempo de meia vida da espécie CH_2O^* , segundo a Ref. [67].

Tabela 14: Reações que compõe o modelo computacional intermediário da combustão do etanol que foi obtido após uma redução do modelo inicial e atualização de parâmetros. Os parâmetros são dados segundo a equação: $k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E/RT)$. As unidades utilizadas são: cm^3 , mol, s e cal.

	Reações	A	n	E	Ref.
Sub-modelo para o etanol (1 a 26)					
1	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH}$	5,000E12	0	0	47
2	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_6$	1,260E12	0	8500	47
3	$\text{EtOH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$	2,510E16	0	84260	47
4	$\text{EtOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	5,000E16	0	91210	47
5	$\text{EtOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1,000E14	0	76710	47
6	$\text{EtOH} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2$	6,600E13	0	9680	47
7	$\text{EtOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2$	3,500E12	0	4570	47
8	$\text{EtOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1,760E13	0	4570	47
9	$\text{EtOH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{OH}$	1,700E13	0	3900	47
10	$\text{EtOH} + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{OH}$	5,000E12	0	4400	47
11	$\text{EtOH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	4,820E13	0	6856	47
12	$\text{EtOH} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	2,563E06	2,06	860	47
13	$\text{EtOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$	8,001E06	1,77	-1541	47
14	$\text{EtOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,138E06	2	914	47
15	$\text{EtOH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	2,000E13	0	17000	47
16	$\text{EtOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{CH}_4$	1,470E12	0	11700	47
17	$\text{EtOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_4$	3,900E11	0	9700	47
18	$\text{EtOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	7,900E10	0	9400	47
19	$\text{EtOH} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6$	1,500E12	0	11700	47
20	$\text{EtOH} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{C}_2\text{H}_6$	4,000E11	-0	9700	47
21	$\text{EtOH} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_3\text{OH}$	4,000E11	0	9700	47
22	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	1,000E26	-4,447	3720	47
23	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1,810E12	0	0	47
24	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,000E13	0	0	47
25	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2$	7,830E12	0	0	47
26	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	4,000E13	0	20000	47
Modelo básico (27 a 127)					
27	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	9,752E13	0	14790	52
28	$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$	6,160E17	-0,8	0	52
29	$\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1,023E08	1,6	3287	52
30	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$	1,500E10	1,14	17260	51
31	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,889E13	0	-495	52
32	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	3,191E13	0	0	52
33	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	4,274E13	0	1406	52
34	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow 2 \text{OH}$	1,686E14	0	871,2	52
35	$\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	3,010E13	0	1715	52
36	$2 \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	4,214E14	0	11940	52
37	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7,826E12	0	1327	52
38	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	1,686E12	0	3742	52
39	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	1,023E13	0	3564	52
40	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	6,620E11	0	3960	52
41	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	1,500E14	0	23650	51
42	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	6,320E06	1,5	-495	52
43	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	2,530E12	0	47700	51
44	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	1,565E14	0	15700	52

45	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	3,010E12	0	0	52
46	$\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH} + \text{H}$	3,000E13	0	0	51
47	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	9,030E12	0	24630	52
48	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,565E07	1,83	2772	52
49	$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	7,224E08	1,56	8455	52
50	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	1,324E04	3	8009	52
51	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1,810E13	0	0	52
52	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7,224E12	0	2772	52
53	$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	8,428E13	0	0	52
54	$\text{CH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2$	6,020E13	0	15048	52
55	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	1,324E14	0	31280	52
56	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	3,311E11	0	8910	52
57	$2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	3,011E13	0	13460	52
58	$2 \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1,268E41	-7	2752,2	52
59	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	1,130E07	2	3000	51
60	$\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	6,020E12	0	-1782	52
61	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	3,130E13	0	0	52
62	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}$	3,130E13	0	0	52
63	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	3,130E13	0	0	52
64	$\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	2,468E13	0	1485	52
65	$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{C}_3\text{H}_3$	1,200E13	0	6620	51
66	$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCO}$	3,010E10	0	2870	51
67	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{O}$	3,311E13	0	0	52
68	$\text{CH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$	3,430E12	0	683,1	52
69	$\text{CH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{CO}$	3,400E12	0	690	51
70	$\text{CH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	3,010E13	0	-396	52
71	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	5,418E13	0	13440	52
72	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	1,150E11	0	1280	51
73	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	1,566E13	0	2981	51
74	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,010E12	0	13030	52
75	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	3,431E09	1,18	-445,5	52
76	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$	4,153E11	0,57	2752	52
77	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	1,264E08	1,62	2158	52
78	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$	6,020E13	0	40510	52
79	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_4$	7,826E-08	6,1	1960	52
80	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$	1,324E13	0	20390	52
81	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	7,224E06	2	861,3	52
82	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	9,993E08	1,5	5782	52
83	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	1,444E09	1,5	7385	52
84	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	1,505E-07	6	6025	52
85	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	2,500E13	0	0	51
86	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	1,023E10	0	-2178	52
87	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{OH}$	2,227E12	0	17130	52
88	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2,047E13	0	5920	52
89	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{H}_3 + \text{HCO}$	1,354E07	1,88	178,2	52
90	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{HCO} + \text{H}$	5,661E12	0	1488	52
91	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	5,418E14	0	14850	52
92	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	1,051E14	-0,5	655	51
93	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	4,154E12	0	11090	52
94	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$	3,160E14	0	57000	51
95	$\text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	2,104E44	-8,447	51106	51
96	$\text{pC}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_4$	2,00E12	0	7700	24

97	$C_2H_2 + HO_2 \rightarrow CH_2CO + OH$	1,00E13	0	18280	51
98	$C_2H_2 + OH \rightarrow C_2H + H_2O$	6,02E13	0	12870	52
99	$C_2H_2 + OH \rightarrow HCCOH + H$	6,020E13	0	12870	52
100	$C_2H_2 + OH \rightarrow CH_2CO + H$	6,020E13	0	12870	52
101	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	6,622E13	0	27720	52
102	$C_2H_2 + O \rightarrow CH_2 + CO$	2,088E14	0	9900	53
103	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow HCCO + OH$	2,000E08	1,5	30100	51
104	$C_2H_2 + CH_3 \rightarrow H + pC_3H_4$	2,730E17	-1,96	20529	51
105	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH^*$	1,686E14	0	871,2	52
106	$HCCOH + H \rightarrow CH_2CO + H$	1,000E13	0	0	51
107	$C_2H + O_2 \rightarrow 2 CO + H$	1,806E13	0	0	52
108	$CH_2CO + M \rightarrow CH_2 + CO + M$	4,110E15	0	59270	51
109	$CH_2CO + O_2 \rightarrow CH_2O + CO_2$	1,000E08	0	0	51
110	$CH_2CO + H \rightarrow CH_3 + CO$	4,540E09	1,28	3160	51
111	$HCCO + M \rightarrow CH + CO + M$	6,000E15	0	58821	51
112	$HCCO + O_2 \rightarrow 2 CO + OH$	1,625E12	0	851,4	52
113	$CH_3OH + HO_2 \rightarrow CH_2OH + H_2O_2$	6,300E12	0	19360	51
114	$CH_3OH + OH \rightarrow CH_2OH + H_2O$	4,532E11	0,33	1160	51
115	$CH_3OH + OH \rightarrow CH_3O + H_2O$	3,629E11	0,7	5868	51
116	$CH_3OH + H \rightarrow CH_2OH + H_2$	4,000E13	0	6100	51
117	$CH_3OH + CH_3 \rightarrow CH_2OH + CH_4$	3,566E11	0	8663	51
118	$CH_3OH + CH_3 \rightarrow CH_3O + CH_4$	4,677E05	2,328	12760	51
119	$CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	2,168E14	0	4690	51
120	$CH_3HCO \rightarrow CH_3 + HCO$	2,449E16	0	84130	51
121	$CH_3HCO + HO_2 \rightarrow CH_3CO + H_2O_2$	3,010E12	0	11880	52
122	$CH_3HCO + OH \rightarrow CH_3CO + H_2O$	2,348E10	0,73	1109	52
123	$CH_3HCO + O \rightarrow CH_3CO + OH$	5,839E12	0	1802	52
124	$CH_3HCO + H \rightarrow CH_3CO + H_2$	4,094E09	1,16	2396	52
125	$CH_3HCO + O_2 \rightarrow CH_3CO + HO_2$	3,010E13	0	39010	52
126	$CH_3HCO + CH_3 \rightarrow CH_3CO + CH_4$	1,987E-06	5,6	2455	52
127	$CH_3CO + M \rightarrow CH_3 + CO + M$	1,200E15	0	12518	69

Reações com espécies excitadas (128 a 169)

128	$C_2H + H \rightarrow H_2 + C_2^*$	1,000E12	0	0	58 ^a
129	$C_2H + O_2 \rightarrow CO_2 + CH^*$	4,470E15	0	25000	58
130	$C_2H + O \rightarrow CO + CH^*$	7,080E11	0	0	58
131	$C_2 + OH \rightarrow CO + CH^*$	3,390E12	0	0	58
132	$CH + O_2 \rightarrow CO + OH^*$	6,000E10	0	0	1 ^a
133	$CH_2 + C \rightarrow H_2 + C_2^*$	5,010E13	0	0	10 ^a
134	$H + O \rightarrow OH^*$	1,000E08	0	0	1 ^a
135	$CH^* + H \rightarrow C + H_2$	1,510E14	0	0	58
136	$CH^* + O \rightarrow CO + H$	5,750E13	0	0	58
137	$CH^* + OH \rightarrow C + H_2O$	3,020E13	0	0	58
138	$CH^* + CH_3 \rightarrow C_2H_3 + H$	3,020E13	0	0	58
139	$CH^* + M \rightarrow CH + M$	3,980E10	0,5	0	58
140	$CH^* \rightarrow CH + h\nu$	1,910E06	0	0	58
141	$CH^* + O_2 \rightarrow CO + OH$	1,350E14	0,67	25700	58
142	$CH^* + O_2 \rightarrow HCO + O$	1,000E16	0	0	58
143	$CH^* + CO_2 \rightarrow C_2H + O_2$	2,750E16	0	41420	58
144	$CH^* + CO \rightarrow C_2H + O$	3,550E11	0	9410	58
145	$OH^* + M \rightarrow OH + M$	3,980E10	0,5	0	b
146	$OH^* \rightarrow OH + h\nu$	1,000E06	0	0	54 ^c

147	$C2^* + M \rightarrow C2 + M$	3,980E10	0,5	0	b
148	$C2^* \rightarrow C2 + h\nu$	1,000E06	0	0	c
149	$CH3O + OH \rightarrow H2O + CH2O^*$	1,000E12	0	0	67
150	$CH3 + HO2 \rightarrow H2O + CH2O^*$	1,806E13	0	0	1 ^a
151	$CH + O \rightarrow HCO^*$	3,973E13	0	0	1 ^a
152	$2 CH3O \rightarrow CH3OH + CH2O^*$	1,150E11	0	1280	1 ^a
153	$CH3OH + O \rightarrow H2O + CH2O^*$	1,000E13	0	4690	1 ^a
154	$CH3HCO + O \rightarrow CH2O + CH2O^*$	5,839E12	0	1802	1 ^a
155	$CO + O + M \rightarrow CO2^* + M$	2,830E13	0	-4540	1 ^a
156	$CH + O2 \rightarrow H + CO2^*$	3,311E13	0	0	34 ^a
157	$CH + O \rightarrow H + CO^*$	3,973E13	0	0	33 ^a
158	$CH2 + O \rightarrow H2 + CO^*$	1,204E14	0	0	33 ^a
169	$CH2O^* + M \rightarrow CH2O + M$	1,000E12	0	0	67
160	$CH2O^* \rightarrow CH2O + h\nu$	3,330E10	0	0	c
161	$HCO^* + M \rightarrow HCO + M$	1,000E12	0	0	d
162	$HCO^* \rightarrow HCO + h\nu$	3,330E10	0	0	c
163	$CO2^* + M \rightarrow CO2 + M$	3,980E10	0,5	0	b
164	$CO2^* \rightarrow CO2 + h\nu$	1,000E06	0	0	c
165	$CO^* + M \rightarrow CO + M$	3,980E10	0,5	0	b
166	$CO^* \rightarrow CO + h\nu$	1,000E06	0	0	c
167	$2 CH \rightarrow H2 + C2^*$	3,020E13	0	0	32 ^a
168	$C + CH \rightarrow H + C2^*$	5,754E13	0	0	32 ^a
169	$C + O + M \rightarrow CO^* + M$	2,830E13	0	-4540	1 ^a
Reações incluídas posteriormente					
170	$C2H2 + O2 \rightarrow 2 HCO$	1,000E12	0	28000	53
171	$C + CH \rightarrow C2 + H$	1,000E14	0	0	54
172	$C + CH2 \rightarrow C2 + H2$	3,000E13	0	0	54
173	$CH + CH \rightarrow C2 + H2$	3,000E13	0	0	54
174	$C2 + O2 \rightarrow CO + CO$	1,806E12	0	0	54
175	$C2 + OH \rightarrow CO + CH$	5,000E13	0	0	54
176	$C2 + H2 \rightarrow C2H + H$	1,083E12	0	2911	54
177	$C2 + O \rightarrow CO + C$	1,000E14	0	0	54
178	$C2 + CH4 \rightarrow C2H + CH3$	3,010E13	0	588,1	54
179	$C2 + C2H6 \rightarrow C2H + C2H5$	9,632E13	0	0	54
180	$C2 + C2H4 \rightarrow C2H + C2H3$	1,987E14	0	0	54
181	$C2 + C2H2 \rightarrow C2H + C2H$	2,588E14	0	0	54

As referências indicadas com os sobrescritos a, b, c, d trazem apenas a reação, sem os parâmetros cinéticos, os quais foram estimados segundo as regras a seguir:

^a foram utilizadas as constantes de reações muito semelhantes, onde a diferença está apenas na formação da espécie no estado fundamental ao invés de excitado,

^b foi utilizada a mesma constante para a desativação não radioativa do CH^* , segundo a Ref. [58].

^c foi utilizado o valor do inverso do tempo de meia vida da espécie OH^* , segundo a Ref. [54].

^d foi utilizado o valor do inverso do tempo de meia vida da espécie $CH2O^*$, segundo a Ref. [67].

Tabela 15: Reações que compõe o modelo computacional otimizado para a combustão do etanol. Os parâmetros são dados segundo a equação: $k = A \cdot T^n \cdot \exp(-E/RT)$. As unidades utilizadas são: cm^3 , mol, s e cal.

	Reações	A	n	E	Ref.
Sub-modelo para o etanol (1 a 20)					
1	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH}$	5,00E12	0	0	47
2	$\text{EtOH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$	2,51E16	0	84260	47
3	$\text{EtOH} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2$	6,6E13	0	9680	47
4	$\text{EtOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2$	3,5E12	0	4570	47
5	$\text{EtOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1,76E13	0	4570	47
6	$\text{EtOH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{OH}$	1,7E13	0	3900	47
7	$\text{EtOH} + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{OH}$	5,00E12	0	4400	47
8	$\text{EtOH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	4,82E13	0	6856	47
9	$\text{EtOH} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	2,563E6	2,06	860	47
10	$\text{EtOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}$	8,001E6	1,776	-1541	47
11	$\text{EtOH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,138E6	2	914	47
12	$\text{EtOH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	2,00E13	0	17000	47
13	$\text{EtOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{CH}_4$	1,47E12	0	11700	47
14	$\text{EtOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_4$	3,9E11	0	9700	47
15	$\text{EtOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_4$	7,9E10	0	9400	47
16	$\text{EtOH} + \text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_3\text{OH}$	4,00E11	0	9700	47
17	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	1,00E26	-4,447	3720	47
18	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	1,81E12	0	0	47
19	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2$	7,83E12	0	0	47
20	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	4,00E13	0	20000	47
Modelo básico (21 a 108)					
21	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	9,752E13	0	14790	52
22	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$	1,500E10	1,14	17260	51
23	$\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,889E13	0	-495	52
24	$\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	3,191E13	0	0	52
25	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	4,274E13	0	1406	52
26	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow 2 \text{OH}$	1,686E14	0	871,2	52
27	$\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	1,500E14	0	23650	51
28	$2 \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	4,214E14	0	11939	52
29	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7,826E12	0	1327	52
30	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	1,686E12	0	3742	52
31	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	1,023E13	0	3564	52
32	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	6,620E11	0	3960	52
33	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	1,565E14	0	15701	52
34	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$	3,010E12	0	0	52
35	$\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH} + \text{H}$	3,000E13	0	0	51
36	$\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	9,030E12	0	24631	52
37	$\text{CH}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,565E07	1,83	2772	52
38	$\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$	7,224E08	1,56	8455	52
39	$\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	1,324E04	3	8009	52
40	$\text{CH}_4 + \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{CH}_3$	3,010E13	0	588	75
41	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1,810E13	0	0	52
42	$\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7,224E12	0	2772	52
43	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	1,324E14	0	31284	52
44	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	3,311E11	0	8910	52

45	$2 \text{ CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$	3,011E13	0	13464	52
46	$2 \text{ CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	1,268E41	-7	2752	52
47	$\text{CH}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	1,130E07	2	3000	51
48	$\text{CH}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2$	6,020E12	0	-1782	52
49	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH} + \text{OH}$	5,012E13	0	12000	58
50	$\text{CH}_3\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	5,418E13	0	13444	52
51	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	1,150E11	0	1280	51
52	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	1,566E13	0	2981	51
53	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,010E12	0	13028	52
54	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2$	1,264E08	1,62	2158	52
55	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCO} + \text{HO}_2$	6,020E13	0	40511	52
56	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{HCO} + \text{CH}_4$	7,826E-08	6,1	1960	52
57	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$	1,324E13	0	20394	52
58	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	7,224E06	2	861	52
59	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	9,993E08	1,5	5782	52
60	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	1,444E09	1,5	7385	52
61	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	1,505E-07	6	6025	52
62	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5$	9,632E13	0	0	75
63	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	2,500E13	0	0	51
64	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	1,023E10	0	-2178	52
65	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2,047E13	0	5920	52
66	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{H}_3 + \text{HCO}$	1,354E07	1,88	178	52
67	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{HCO} + \text{H}$	5,661E12	0	1488	52
68	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	5,418E14	0	14850	52
69	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	1,051E14	-0,5	655	51
70	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	4,154E12	0	11088	52
71	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3$	1,987E14	0	0	75
72	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	2,000E13	0	0	48
73	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow 2 \text{ C}_2\text{H}_2$	3,000E13	0	0	48
74	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,000E13	0	0	48
75	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2$	2,120E-06	6	9484	48
76	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	9,000E13	0	0	48
77	$\text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	2,104E44	-8,447	51106	51
78	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	6,020E13	0	12870	52
79	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCCO} + \text{OH}$	2,000E08	1,5	30100	51
80	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ HCO}$	1,000E12	0	28000	53
81	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$	2,088E14	0	9900	53
82	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{OH}$	3,160E15	-0,6	15000	58
83	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2 \rightarrow \text{H} + \text{C}_3\text{H}_3$	1,200E13	0	6620	51
84	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4$	1,800E11	0	17300	53
85	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3$	5,500E12	0	2410	58
86	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2$	6,620E13	0	25600	53
87	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}$	2,588E14	0	0	75
88	$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,000E12	0	0	58
89	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{C}_2 + \text{H}_2$	1,000E12	0	0	58
90	$\text{HCCO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO} + \text{OH}$	1,625E12	0	851	52
91	$\text{HCCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO}$	1,500E14	0	0	52
92	$2 \text{ HCCO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}$	1,000E13	0	0	53
93	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	6,300E12	0	19360	51
94	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	4,532E11	0,33	1160	51
95	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3,629E11	0,7	5868	51
96	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	4,000E13	0	6100	51

97	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	3,566E11	0	8663	51
98	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	4,677E05	2,328	12764	51
99	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	2,168E14	0	4690	51
100	$\text{CH}_3\text{HCO} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	1,000E03	0	0	c
101	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3,010E12	0	11880	52
102	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	2,348E10	0,73	1109	52
103	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$	5,839E12	0	1802	52
104	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$	4,094E09	1,16	2396	52
105	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$	3,010E13	0	39006	52
106	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	1,987E-06	5,6	2455	52
107	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO} + \text{M}$	1,200E15	0	12518	69
108	$\text{C}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CO}$	1,806E12	0	0	75
Reações com espécies excitadas (109 a 134)					
109	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}^*$	1,810E13	0	0	a
110	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}^*$	5,839E12	0	1802	a
111	$\text{CH}_2\text{O}^* + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	1,000E12	0	0	67
112	$\text{CH}_2\text{O}^* \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + h\nu_{(\text{CH}_2\text{O}^*)}$	2,260E05	0	0	66
113	$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}^*$	4,470E15	0	25000	58
114	$\text{C}_2\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}^*$	1,440E13	0	455	58
115	$\text{OH} + \text{C}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{CH}^*$	3,390E12	0	0	58
116	$\text{CH}^* + \text{M} \rightarrow \text{CH} + \text{M}$	6,502E12	0	0	25
117	$\text{CH}^* \rightarrow \text{CH} + h\nu_{(\text{CH}^*)}$	1,786E06	0	0	1
118	$\text{CH}^* + \text{H} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2$	1,510E14	0	0	58
119	$\text{CH}^* + \text{OH} \rightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	3,020E13	0	0	58
120	$\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{HCO}^*$	3,973E13	0	0	52 ^a
121	$\text{HCO}^* \rightarrow \text{HCO} + h\nu_{(\text{HCO}^*)}$	3,333E10	0	0	63
122	$\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{OH}^*$	5,130E16	-0,82	16510	58
123	$\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{OH}^*$	3,250E13	0	0	59
124	$\text{H} + \text{O} \rightarrow \text{OH}^*$	6,200E16	-0,6	0	51
125	$\text{OH}^* + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{M}$	9,150E13	0	0	76
126	$\text{OH}^* \rightarrow \text{OH} + h\nu_{(\text{OH}^*)}$	1,000E06	0	0	1
127	$\text{CH}_2 + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2^*$	5,010E13	0	0	58 ^a
128	$\text{CH} + \text{C} \rightarrow \text{H} + \text{C}_2^*$	1,000E14	0	0	54
129	$\text{C}_2\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{C}_2^*$	1,000E12	0	0	58 ^a
130	$\text{C}_2^* + \text{M} \rightarrow \text{C}_2 + \text{M}$	2,047E12	0	0	62
131	$\text{C}_2^* \rightarrow \text{C}_2 + h\nu_{(\text{C}_2^*)}$	1,000E06	0	0	62
132	$\text{CH}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}^*$	1,204E14	0	0	52 ^a
133	$\text{CO}^* + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{M}$	2,047E12	0	0	62 ^b
134	$\text{CO}^* \rightarrow \text{CO} + h\nu_{(\text{CO}^*)}$	1,000E06	0	0	62 ^b

As referências indicadas com os sobrescritos a e b trazem apenas a reação, sem os parâmetros cinéticos, os quais foram estimados segundo as regras a seguir:

^a foram utilizadas as constantes de reações com os mesmos reagentes, porém formando produtos diferentes ou os mesmos no estado eletrônico fundamental.

^b foi utilizada a mesma constante para a reação equivalente do radical C_2^* .

^c ajustado de forma empírica, conforme discussão na seção 4.5.4.