

Aplicação do “Método de Engajamento” numa Área Prescrita de Parâmetros do Meio Reagente

A.P. SPILIMBERGO¹, G.O. VELOSO, Departamento de Física, Estatística e Matemática e Mestrado em Modelagem Matemática, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul - UNIJUÍ, Cx.P. 560, 98700-000 Ijuí, RS, Brasil.

V.G. KRIUKOV, R.L. ISKHAKOVA, Departamento de Motores de Automóveis, Universidade Estatal Técnica de Kazan - UETK, Cx.P. 420111, Rua K. Marx 10, Kazan, Rússia.

Resumo. No presente trabalho considera-se o problema de redução de mecanismos de reações em processos de química ambiental e de combustão. O “método de engajamento” apresentado em trabalhos anteriores é desenvolvido para uma área prescrita de parâmetros do meio reagente. A formação do mecanismo reduzido é realizada pelo acoplamento dos mecanismos reduzidos locais, obtidos para células (reatores) escolhidas na malha. Pesquisas numéricas foram realizadas para o meio reagente “ $S + H + O + (N)$ ”. Foi obtido um grupo de mecanismos reduzidos para a área prescrita por coeficiente do excesso de oxidante (α_{ox}), por temperatura (T) e por pressão (P). O mecanismo completo foi reduzido em três vezes com modesta perda na precisão dos resultados.

1. Introdução

Os mecanismos de reações em meios reagentes podem conter dezenas de espécies e centenas de reações e a introdução direta destes mecanismos, em problemas bi ou tridimensionais, conduz a consideráveis volumes computacionais. O modelo tridimensional proposto por Blom e Verwer [2] para simular a influência de poluentes na camada de ozônio ilustra bem esta situação:

$$\frac{\partial C_i}{\partial \tau} + \nabla(\bar{u}C_i) = \nabla(k\nabla C_i) + R(\langle C_k \rangle) \quad i, k = 1, \dots, n_c, \quad (1.1)$$

onde C_i - concentração da i -ésima espécie; $\nabla(\bar{u}C_i)$ - termo convectivo; $\nabla(k\nabla C_i)$ - termo difusivo; $R(\langle C_k \rangle)$ - termo de reações químicas. O meio reagente é descrito por 26 espécies e 55 reações e por isso o sistema (1.1) é constituído por 26 EDP. Usando o método de linhas [3] estas equações são transformadas em mais de cem mil equações diferenciais ordinárias, que são rígidas, e o termo $R(\langle C_k \rangle)$ é mais

¹patspi@unijui.edu.br

complexo do que os outros termos. Observa-se que as equações do tipo (1.1) também descrevem processos reais de combustão [5]. Assim, para simular o meio reagente seria necessário um considerável volume computacional. Por isso, há dezenas de anos, são aplicadas várias técnicas para reduzir o tempo computacional [2]: o uso de supercomputadores; a criação de novos métodos numéricos; a formação de modelos “split”. Recentemente surgiu uma nova abordagem, a “redução de mecanismos de reações”, baseada na ideia de que a maioria das reações e espécies apresenta pouca influência nos processos químicos ambientais (ou de combustão) e por isso pode-se não considerá-las. Já foram propostas várias técnicas matemáticas para a redução dos mecanismos. Entre elas destaca-se:

- o método de análise de velocidades [8, 9], que se fundamenta na comparação das velocidades de reação;
- o método PCA (“Principal Component Analysis”) [4, 11], que para separar as reações insignificantes utiliza os autovalores do jacobiano;
- o método ILDM (“Intrinsic Low-Dimensional Manifold Method”) [6], que utiliza uma aproximação dos resultados dos cálculos obtidos pelo mecanismo completo.

Estes métodos permitem reduzir mecanismos, mas a técnica de redução frequentemente exige a intervenção do pesquisador experiente.

Cada um destes métodos utiliza as seguintes teses:

- tem-se um mecanismo “completo” (indicado como C -mecanismo) que é necessário reduzir; o mecanismo reduzido chama-se S -mecanismo;
- a redução (necessária para modelos complexos bi ou tridimensionais) é executada em modelos relativamente simples (para uma célula da malha no campo da modelagem ou para um reator de mistura ideal);
- como dados iniciais são prescritos: temperatura (T), pressão (P) e concentrações (C_i) - que estão no estado estacionário, tempo de residência (τ_p) na célula e também o indicador da redução ($\zeta = 0, \dots, 1$), que caracteriza o grau da aproximação do S -mecanismo ao C -mecanismo;
- a verificação do S -mecanismo é realizada pela comparação dos resultados dos cálculos obtidos por ambos mecanismos (completo e reduzido).

Em [10] foi elaborado e exemplificado o “método de engajamento” para uma célula e no resultado foi obtido o mecanismo local (LS -mecanismo). Mas, para problemas bi e tridimensionais são necessários mecanismos reduzidos corretos em uma ampla área de C_i , T e P e não apenas em uma célula. No presente trabalho, utilizando o “método de engajamento” é proposto um algoritmo de formação do S -mecanismo para tal área.

2. Esboço do “Método de Engajamento”

Para uma célula da malha (ou para um reator), após a aplicação do método de linhas e do descobrimento do termo $R(< C_k >)$, das equações (1.1) pode-se obter

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum_j (v''_{ij} - v'_{ij}) \cdot k_j^+ \prod_k C_k^{v'_{kj}} + \sum_j (v'_{ij} - v''_{ij}) \cdot k_j^- \prod_k C_k^{v''_{kj}} + U_{ki} + U_{di}, \quad (2.1)$$

onde $i, k = 1, \dots, n_c$; $j = 1, \dots, m_c$; v'_{ij}, v''_{ij} - coeficientes estequiométricos no conjunto da reações reversíveis: $\sum_i v'_{ij} B_i \rightleftharpoons \sum_i v''_{ij} B_i$; B_i - símbolo da i -ésima substância; k_j^+, k_j^- - constantes de velocidades da j -ésima reação; U_{ki}, U_{di} - termos convectivos e difusivos, que refletem na entrada e na saída da i -ésima espécie na célula (reator); n_c, m_c - número de espécies e reações no meio reagente. Os termos U_{ki} e U_{di} determinam o tempo de residência (τ_p) e não influem diretamente na formação do mecanismo reduzido, por isso não serão considerados.

Para formar o LS -mecanismo nos métodos [4, 7, 8, 11] aplica-se a seguinte técnica:

- inicialmente o LS -mecanismo coincide com o C -mecanismo;
- logo após, este mecanismo diminui (orientado pelas velocidades R_j^+ e R_j^- e pelo indicador de redução ζ), removendo as reações insignificantes;
- a seguir, usando a abordagem de “concentrações estacionárias” ou “reações rápidas” são removidas as espécies que pouco influem na velocidade total de formação das substâncias finais. Observa-se que a aplicação destas abordagens exige a experiência e intuição do pesquisador. Além disso, as reações finais se transformam e tornam-se não elementares. Então os códigos invariantes (do tipo CHEMKIN) não podem serem aplicados e é necessário criar códigos próprios [11].

No “método de engajamento” utiliza-se uma técnica diferente, e os dados iniciais são constituídos pelos símbolos das espécies de entrada e pelo símbolos das principais espécies finais, ou seja, inicialmente o LS -mecanismo é constituído apenas por estas substâncias e nenhuma reação. Logo após, são realizados os passos descritos a seguir.

P1. Para toda a i -ésima espécie, que já esta incluída no LS -mecanismo, são levadas em conta todas as reações com esta espécie.

P2. Para estas reações, é determinado o máximo

$$R_{im} = \max \left| v'_{ij} R_j^+, v''_{ij} R_j^- \right|, \quad j = 1, \dots, m_c, \quad (2.2)$$

onde R_{im} é o valor do módulo entre as parcelas $v'_{ij} R_j^+$ e $v''_{ij} R_j^-$.

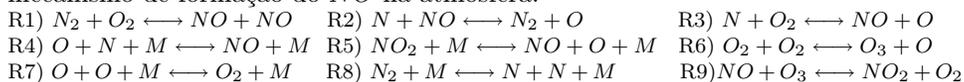
P3. Entre as reações com a i -ésima espécie, são selecionadas aquelas que satisfazem a uma das desigualdades

$$\left| v'_{ij} R_j^+, v''_{ij} R_j^- \right| \geq \zeta \cdot R_{im}, \quad j = 1, \dots, m_c. \quad (2.3)$$

P4. Cada reação selecionada pelas desigualdades (2.2) e (2.3) é incluída no LS -mecanismo, se já não foi anteriormente incluída.

P5. Cada espécie, de cada reação, selecionada pelo passo P3 é incluída também no LS -mecanismo, se antes não foi incluída. Então no LS -mecanismo, uma espécie inicialmente incluída, “engaja” algumas reações e outras espécies. Por esta razão, o método proposto foi chamado de “método de engajamento”.

Para exemplificar o “método de engajamento”, se admite que existe um C -mecanismo de formação do NO na atmosfera:



com as espécies N , O , O_2 , N_2 , O_3 , NO , NO_2 e M (partícula catalítica). As equações (2.1) para este meio reagente são

$$\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = -R_1^+ + R_1^- - R_3^+ + R_3^- - 2R_6^+ + 2R_6^- + R_7^+ - R_7^- - R_9^+ + R_9^- \quad (2.4)$$

$$\frac{dC_{N_2}}{d\tau} = -R_1^+ + R_1^- + R_2^+ - R_2^- - R_8^+ + R_8^- \quad (2.5)$$

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = 2R_1^+ - 2R_1^- - R_2^+ + R_2^- + R_3^+ - R_3^- + R_4^+ - R_4^- + R_5^+ - R_5^- - R_9^+ + R_9^- \quad (2.6)$$

$$\frac{dC_O}{d\tau} = R_2^+ - R_2^- + R_3^+ - R_3^- - R_4^+ + R_4^- + R_5^+ - R_5^- + R_6^+ - R_6^- - 2R_7^+ + 2R_7^- \quad (2.7)$$

$$\frac{dC_N}{d\tau} = -R_2^+ + R_2^- - R_3^+ + R_3^- - R_4^+ + R_4^- + 2R_8^+ - 2R_8^- \quad (2.8)$$

$$\frac{dC_{NO_2}}{d\tau} = -R_5^+ + R_5^- + R_9^+ - R_9^- \quad (2.9)$$

$$\frac{dC_{O_3}}{d\tau} = R_6^+ - R_6^- - R_9^+ + R_9^- \quad (2.10)$$

onde R_j^+ e R_j^- são as velocidades (diretas e inversas) das reações químicas a saber:

$$\begin{aligned} R_1^+ &= k_1^+ C_{N_2} C_{O_2}; & R_2^+ &= k_2^+ C_N C_{NO}; & R_3^+ &= k_3^+ C_N C_{O_2}; & R_4^+ &= k_4^+ C_N C_O C; \\ R_5^+ &= k_5^+ C_{NO_2} C; & R_6^+ &= k_6^+ C_{O_2} C_{O_2}; & R_7^+ &= k_7^+ C_O C_O C; & R_8^+ &= k_8^+ C_{N_2} C; \\ R_9^+ &= k_9^+ C_{NO} C_{O_3}; & R_1^- &= k_1^- C_{NO} C_{NO}; & R_2^- &= k_2^- C_{N_2} C_O; & R_3^- &= k_3^- C_{NO} C_O; \\ R_4^- &= k_4^- C_{NO} C; & R_5^- &= k_5^- C_{NO} C_O C; & R_6^- &= k_6^- C_{O_3} C_O; & R_7^- &= k_7^- C_{O_2} C; \\ R_8^- &= k_8^- C_N C_N C; & R_9^- &= k_9^- C_{NO_2} C_{O_2}. \end{aligned}$$

Assim, para criar o LS -mecanismo é necessário prescrever o valor ζ , por exemplo $\zeta = 0.1$, e a seguir, sucessivamente executar os passos $P1$ a $P5$:

a) inicialmente o LS -mecanismo leva em conta apenas as espécies N_2 , O_2 e NO e nenhuma reação ($R0$), o que se indica como: $LS \supset (N_2, O_2, NO; R0)$;

b) examina-se a primeira espécie (N_2) e as reações $R1$, $R2$ e $R8$, nas quais a espécie N_2 participa. Admitindo que, comparando suas velocidades, se obtenha $|R_j^+, R_j^-| \leq 0.1 \max |R_2^+, R_2^-|$ para $j = 1$ e 8 , então no LS -mecanismo é necessário incluir a reação $R2$. Observando também que em $R2$ participam as espécies N_2 , N , NO e O , inclui-se no mecanismo as espécies N e O . No resultado obtém-se $LS \supset (N_2, O_2, NO, N, O; R2)$;

c) examina-se a segunda espécie (O_2) e as reações $R1$, $R3$, $R6$, $R7$ e $R9$ correspondentes a ela. Admitindo que comparando suas velocidades se obtenha $|W_j^+, R_j^-| \leq 0.1 \max |R_3^+, R_3^-|$ para $j = 1; 6; 7$ e 9 , então no LS -mecanismo é necessário incluir a reação $R3$. Observando também que em $R3$ participam as espécies O_2 , N , NO e O , nenhuma espécie é incluída no mecanismo, pois estas espécies já fazem parte dele. No resultado obtém-se $LS \supset (N_2, O_2, NO, N, O; R2, R3)$;

d) examina-se a terceira espécie (NO) e as reações correspondentes $R1$, $R2$, $R3$, $R4$, $R5$ e $R9$. Comparando suas velocidades encontra-se que $\max |R_3^+, R_3^-| < \max |R_2^+, R_2^-|$ e $|R_j^+, R_j^-| \leq 0.1 \max |R_2^+, R_2^-|$, para $j = 1; 5$ e 9 . Porém, $|R_4^+, R_4^-|$

$\geq 0.1 \max |R_2^+, R_2^-|$, então é necessário completar o *LS*-mecanismo com a reação *R4*. Mas nenhuma espécie foi incluída, pois as espécies participantes da reação *R4* já se encontram no mecanismo. No resultando obtém-se

$$LS \supset (N_2, O_2, NO, N, O; R2, R3, R4); \quad (2.11)$$

e) examina-se a próxima espécie da lista (*N*) e as correspondentes reações *R2*, *R3*, *R4* e *R8*. Por analogia com os itens b e c, obtém-se que no *LS*-mecanismo é necessário incluir as reações *R2*, *R3* e *R4*. Mas estas reações já fazem parte deste mecanismo. Assim, o *LS*-mecanismo (2.11) não é alterado;

f) examinando a última espécie da lista (*O*) e as reações correspondentes *R2*, *R3*, *R4*, *R5*, *R6* e *R7*, obtém-se, novamente, que no *LS*-mecanismo não se incorpora nenhuma reação ou espécie;

g) observando que na lista de espécies (2.11), todas elas foram examinadas, conclui-se que o *LS*-mecanismo (2.11) é definitivo. Assim, as reações *R1*, *R5*, *R6*, *R7*, *R8* e *R9* e as espécies *NO*₂ e *O*₃ não foram incluídas, pois elas apresentam pouca influência na formação do *NO* (espécie final prescrita).

No resultado, o sistema de equações de formação do *NO* torna-se

$$\frac{dC_{O_2}}{d\tau} = -R_3^+ + R_3^- \quad (2.12)$$

$$\frac{dC_{N_2}}{d\tau} = -R_2^+ + R_2^- \quad (2.13)$$

$$\frac{dC_{NO}}{d\tau} = -R_2^+ + R_2^- + R_3^+ - R_3^- + R_4^+ - R_4^- \quad (2.14)$$

$$\frac{dC_O}{d\tau} = R_2^+ - R_2^- + R_3^+ - R_3^- + R_4^+ - R_4^- \quad (2.15)$$

$$\frac{dC_N}{d\tau} = -R_2^+ + R_2^- - R_3^+ + R_3^- - R_4^+ + R_4^- \quad (2.16)$$

3. Ampliação do “Método de Engajamento” numa Área Prescrita

O *LS*-mecanismo criado para uma célula pode ser inexacto para outra. Assim, para meios reagentes é necessário criar um mecanismo reduzido global (*GS*-mecanismo) para toda malha. Este mecanismo pode ser constituído pelo descrito a seguir.

- Escolhe-se dentro da malha as células (pontos) mais representativas para o processo pesquisado.

- Forma-se o *LS*-mecanismo para cada célula marcada.

- Acopla-se os *LS*-mecanismos obtidos em um *GS*-mecanismo: $GS(\zeta) \equiv \bigcup LS(\zeta)$.

- Verifica-se o *GS*-mecanismo pelo *C*-mecanismo. Se os resultados da verificação forem positivos, considera-se que o *GS*-mecanismo está correto.

No caso de combustão, o meio reagente, como regra, é formado durante a interação de dois componentes (combustível e oxidante). Entre esses componentes, existe

uma relação caracterizada pelo coeficiente de excesso do oxidante ($\alpha_{ox} = 1/\Phi$, onde Φ - relação equivalente). Se a temperatura é bastante alta e o tempo de residência é bastante grande (zona de combustão), são formadas as substâncias finais. Caso contrário, a combustão não ocorre (zona de extinção). No resultado é formada uma linha de extinção (Fig. 1) que separa a região de extinção (B) da região de combustão (A).

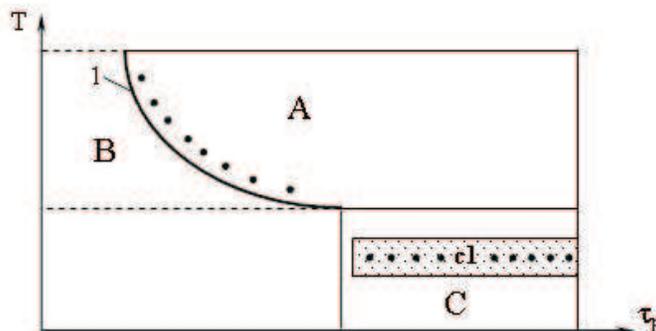


Figura 1: Esquema da formação dos pontos representativos para criar um *GS*-mecanismo. 1 - Linha de extinção; A - Zona de combustão; B - Zona de extinção; C - Zona de química ambiental; c1 - Zona de um problema de química ambiental; • - pontos representativos.

A experiência dos pesquisadores [4, 11] mostra que para criar o *GS*-mecanismo para toda zona de combustão, basta formar os *LS*-mecanismos em pontos fixados ao longo da linha de extinção. Na área da química ambiental, como regra, não são usados os conceitos de “combustível e oxidante”, mas operam com noção de “meio reagente”. Nestas condições as temperaturas do meio são baixas, os tempos de residência são muito altos e não se tem a linha de extinção. Assim, é necessário escolher pontos, nos quais vão ser formados os *LS*-mecanismos, na zona pesquisada de transformações químicas (Fig. 1). Mas habitualmente esta zona (c1) é bastante estreita pela *T* e *P* (por exemplo, $P \approx 0.5, \dots, 1$ atm e $T = 260, \dots, 330$ K).

4. Formação dos *GS*-mecanismos para o Meio Reagente “ $H + O + S + (N)$ ”

Em modelagem de combustão e de química ambiental pesquisa-se com frequência o meio reagente “ $H + O + S + (N)$ ”. Para aplicação do método de engajamento foi escolhido o mecanismo completo (*C*-mecanismo) retirado da base [6] que contém 25 espécies e 118 reações. Este mecanismo já foi aplicado em diferentes trabalhos (por exemplo, em [11]), onde foi validado pela comparação com dados experimentais. A redução (ou seja, a formação do *GS*-mecanismo) foi realizada para condições de combustão na área: $T_o = 1200, \dots, 2000$ K; $\alpha_{ox} = 1, \dots, 1.5$ e $P = 1, \dots, 5$ atm (ou seja, condições de captura do enxofre em combustores de carvão). Os componentes

iniciais foram H_2S (combustível) e “ar” (oxidante: $N_2=0.79$ e $O_2=0.21$). Considera-se que as espécies finais foram SO_2 e H_2O (a espécie N_2 é inerte).

Alterando o indicador ζ se pode obter vários GS -mecanismos com diferentes graus de aproximação ao C -mecanismo. Com a diminuição do valor do indicador ζ o GS -mecanismo torna-se mais “exato”, mas a quantidade de espécies e reações nele cresce. Por isso, tem sentido formar um grupo de GS -mecanismos com diferentes ζ e depois escolher entre eles o mais preferível para o pesquisador. Neste trabalho foram formados quatro GS -mecanismos com valores $\zeta = 0.1; 0.2; 0.3$ e 0.4 . Os pontos representativos para formar os LS -mecanismos foram determinados ao longo das linhas de extinção (Fig. 1). Para cada valor de ζ foram executadas duas séries de cálculos:

- formação dos $LS(\zeta)$ -mecanismos, na área prescrita com a união destes mecanismos em um $GS(\zeta)$ -mecanismo;
- determinação da “precisão”, ou seja, do grau de proximidade dos resultados obtidos pelo $GS(\zeta)$ -mecanismo, aos dados obtidos pelo C -mecanismo.

Então, no resultado da primeira série foram obtidos: 4 GS -mecanismos. Na Tabela 1 está apresentado o mecanismo $GS(\zeta = 0.3)$ que é constituído por 26 reações e 14 espécies que estão indicadas a seguir.



Tabela 1: GS -mecanismo com $\zeta=0.3$.

$H_2S + M = H_2 + S + M$	$S + OH = SO + H$	$SO + O_2 = SO_2 + O$
$H_2S + H = HS + H_2$	$S + O_2 = SO + O$	$2SO = SO_2 + S$
$H_2S + O = HS + OH$	$2HS = S_2 + H_2$	$HSO + O_2 = SO_2 + OH$
$H_2S + OH = HS + H_2O$	$HS + S = S_2 + H$	$S + OH = HS + O$
$H_2S + S = HS + HS$	$S_2 + H + M = HS_2 + M$	$HS + O_2 = SO + OH$
$H_2S + S = HS_2 + H$	$S_2 + O = SO + S$	$H + O_2 = O + OH$
$HS + O = SO + H$	$HS_2 + OH = S_2 + H_2O$	$H_2 + OH = H_2O + H$
$HS + OH = H_2O + S$	$HS_2 + S = S_2 + HS$	$OH + OH = H_2O + O$
$HS + O_2 = HSO + O$	$SO + OH = SO_2 + H$	

Na Tabela 2 são apresentadas as reações complementares incluídas em $GS(\zeta = 0.2)$ e $GS(\zeta = 0.1)$, onde observa-se que, o $GS(\zeta = 0.2)$ é constituído por um total 31 reações e o $GS(\zeta = 0.1)$ por 39 reações com 15 espécies: (4.1) + HO_2 . Não é mostrado o mecanismo $GS(\zeta = 0.4)$ com 13 espécies e 18 reações, pois ele gera desvios consideráveis (Fig. 2 e 3) em comparação com o C -mecanismo.

Na segunda série de cálculos, foram executados cálculos para a mesma área prescrita para verificar os GS -mecanismos gerados. É mais cômodo realizar a comparação pelas linhas de extinção. Nas Figuras 2 e 3 são apresentadas estas linhas para os valores ($\alpha_{ox} = 1$; $P = 1\text{atm}$) e ($\alpha_{ox} = 1.5$; $P = 5\text{atm}$). Observa-se que

Tabela 2: Reações complementares para GS -mecanismos com $\zeta=0.2$ e $\zeta=0.1$.

$\zeta = 0.2$	$\zeta = 0.1$
$S + H_2 = HS + H$	$HS_2 + O = S_2 + OH$
$S_2 + M = 2S + M$	$HSO + H = H_2O + S$
$HS_2 + H = S_2 + H_2$	$HSO + O = SO_2 + H$
$HSO + H = H_2O + S$	$HSO + O = OH + SO$
$H_2 + O = H + OH$	$HSO + OH = SO + H_2O$
	$H + O_2 + H_2O = HO_2 + H_2O$
	$HO_2 + H = OH + OH$
	$HO_2 + OH = H_2O + O_2$

as linhas mais próximas ao C -mecanismo são as curvas com $\zeta = 0.1$. As linhas do GS -mecanismo com $\zeta = 0.3$ possuem alguns desvios, mas ainda são admissíveis.

No resultado desta análise pode-se concluir que o mecanismo reduzido $GS(\zeta = 0.3)$ é mais preferível, pois tendo erros admissíveis contém menos reações do que os mecanismos $GS(\zeta = 0.1)$ e $GS(\zeta = 0.2)$. Destaca-se que os GS -mecanismos contém somente as reações elementares e por isso podem ser usados em códigos invariantes [8], reduzindo consideravelmente o volume dos cálculos cinéticos para problemas bi ou tridimensionais.

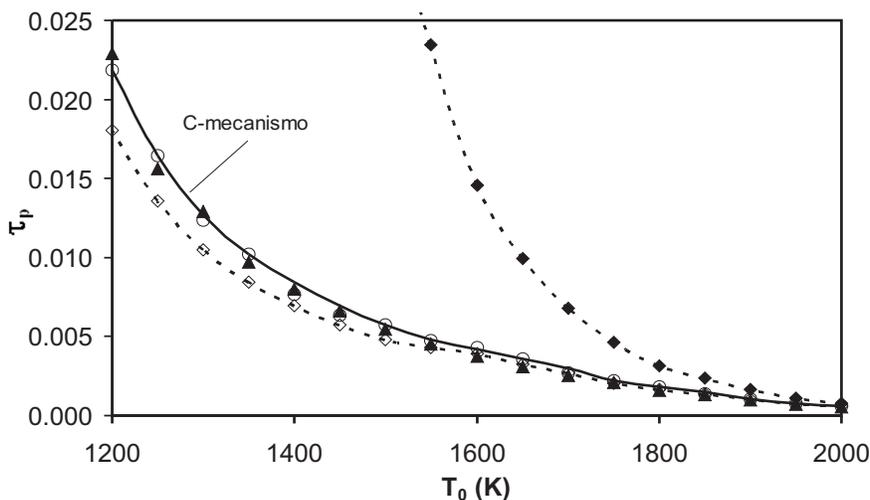


Figura 2: Linhas de extinção para $\alpha_{ox}=1$; $P=1$ atm e vários ζ : \circ - $\zeta=0.1$; \blacktriangle - $\zeta=0.2$; \diamond - $\zeta=0.3$; \blacklozenge - $\zeta=0.4$.

Habitualmente se aceita que este volume é proporcional ao número de reações e ao cubo do número de espécies. Neste trabalho, em comparação com o C -mecanismo, o volume de cálculo se reduziu para: o mecanismo $GS(\zeta=0.1)$ em

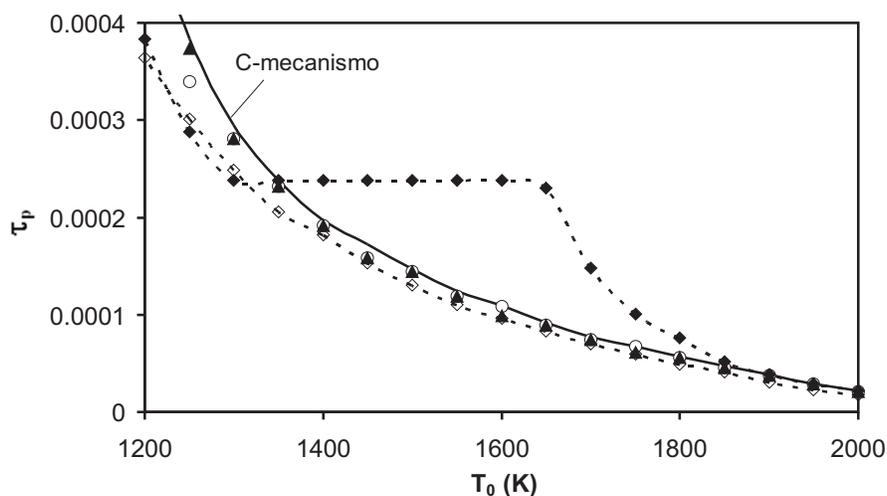


Figura 3: Linhas de extinção para $\alpha_{ox}=1.5$; $P=5$ atm e vários ζ : \circ - $\zeta=0.1$; \blacktriangle - $\zeta=0.2$; \diamond - $\zeta=0.3$; \blacklozenge - $\zeta=0.4$.

$\frac{118}{39} \cdot \left(\frac{25}{15}\right)^3 \approx 14$ vezes e por analogia: para o $GS(\zeta=0.2)$ em ≈ 22 vezes e para o $GS(\zeta=0.3)$ em ≈ 26 vezes.

Além disso, para mecanismos reduzidos é mais fácil realizar a análise de sensibilidade e determinar os principais caminhos e os caminhos secundários da transformação das espécies iniciais em espécies finais. Mas a formação dos GS -mecanismos não significa que o C -mecanismo perde a sua importância, pois se for necessário formar os GS -mecanismos para uma nova área prescrita, a base para a redução será sempre o C -mecanismo.

5. Considerações Finais

1. O “método de engajamento”, apresentado em [10], para reduzir mecanismos complexos de reações, aplicado nas áreas de combustão e de química ambiental, foi desenvolvido para uma zona prescrita dos parâmetros P , T e C_i . As vantagens deste método são: o algoritmo de formação de mecanismos reduzidos (sem a participação de pesquisadores experientes), bem como a possibilidade de usar estes mecanismos em códigos invariantes.

2. A abordagem desenvolvida foi aplicada para formar GS -mecanismos para o meio reagente “ $S + O + H + (N)$ ” (com os reagentes “ $H_2S + ar$ ”) nos intervalos de $\alpha_{ox}=1, \dots, 1.5$; $P=1, \dots, 5$ atm e $T=1200, \dots, 2000$ K, com diferentes valores do indicador de redução ζ .

3. No resultado do uso do “método de engajamento”, na área prescrita, o C -mecanismo (constituído por 118 reações e 25 espécies) foi reduzido em duas vezes em relação a quantidade de espécies e de três a quatro vezes em relação ao número de reações. Para aplicação posterior recomenda-se portanto, o GS -mecanismo com $\zeta=0.3$, pois este é constituído somente por 14 espécies e 26 reações e ao mesmo

tempo apresenta uma boa precisão.

Abstract. This paper presents the reduction problem of the reactions mechanisms in of environmental chemistry and of combustion processes. The engagement method presented in previous works is developed for a prescribed zone of parameters of the medium reagent. The formation of the global mechanism is accomplished by the joining of the locate mechanisms obtained for cells (reactors) chosen of the mesh. The numeric researches were accomplished for the medium reagent “ $S + H + O + (N)$ ”. It was obtained a group of reduced mechanisms for the zone prescribed by coefficient of the oxidizer excess (α_{ox}), for temperature(T) and for pressure (P). The complete mechanism was reduced in three times with modest loss in the precision of the results.

Referências

- [1] M.U. Alzueta, R. Bilbao, P. Glarborg, Inhibition and sensitization of fuel oxidation by SO_2 , *Combustion and Flame*, **127** (2001), 2234–2251.
- [2] J.G. Blom, J.G. Verwer, A comparison of integration methods for atmospheric transport-chemistry problems, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, **126** (2000), 381–386.
- [3] J. Houwen, The development of Runge-Kutta methods for partial differential equations, *Applied Numerical Mathematics*, **20** (1996), 261–272.
- [4] S. Kalamatianos, Y.K. Park, D.G. Vlachos, Two-parameter continuation algorithms for sensitivity analysis, parametric dependence, reduced mechanisms and stability criteria of ignition and extinction, *Combustion and Flame*, **112** (1998), 45–61.
- [5] K.K. Kuo, “Principles of Combustion”, J. Wiley and Sons, Singapore, 1986.
- [6] LEEDS - Reaction Kinetics Database, Scholl of Chemistry, University of Leeds, 2000.
- [7] U. Maas, S.B. Pope, Simplifying chemical kinetics: intrinsic low-dimensional manifolds in composition space, *Combustion and Flame*, **88** (1992), 239–264.
- [8] N. Peters, R.J. Kee, The computation of stretched laminar methane-air diffusion flames using a reduced four-step mechanism, *Combustion and Flame*, **68** (1987) 17–29.
- [9] M.D. Smooke, “Reduced Kinetic Mechanisms and Asymptotic Approximations for Methane-air Flames”, Springer-Verlang, Berlin, 1991.
- [10] A.P. Spilimbergo, V.G. Kriukov, R.L. Iskhakova, G.O. Veloso, Simulação numérica e otimização do mecanismo de reações do sistema reagente “ $S + O + H + (N)$ ”, em “Anais do XXIX Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional”, Campinas - SP, 1 CD-ROOM, 2006.
- [11] L. Tianfeng, J. Yiguang, C.K. Lam, Complex CSP for chemistry reduction and analysis, *Combustion and Flame*, **126** (2001), 1445–1455.