

Lucas Wilman da Silva Crispim

Estudo do comportamento de descargas elétricas em misturas ar/metano

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Modelagem Computacional.

Orientador: Prof. D.Sc. Felipe dos Santos Loureiro

Coorientador: Prof. D.Sc. Maikel Yusat Ballester
Furones

Coorientador: Prof. D.Sc. Priscila Vanessa Zabala
Capriles Goliatt

Juiz de Fora

2015

Lucas Wilman da Silva Crispim,

Estudo do comportamento de descargas elétricas em misturas ar/metano/ Lucas Wilman da Silva Crispim. – Juiz de Fora: UFJF/MMC, 2015.

XVII, 132 p.: il.; 29, 7cm.

Orientador: Felipe dos Santos Loureiro

Coorientador: Maikel Yusat Ballester Furones

Coorientador: Priscila Vanessa Zabala Capriles Goliatt

Dissertação (mestrado) – UFJF/MMC/Programa de Modelagem Computacional, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 74 – 76.

1. Combustão. 2. Colisões eletrônicas. 3. Misturas de gases. 4. Combustível. 5. Transferência de calor.
I. dos Santos Loureiro, Felipe *et al.*. II. Universidade Federal de Juiz de Fora, MMC, Programa de Modelagem Computacional.

Lucas Wilman da Silva Crispim

Estudo do comportamento de descargas elétricas em misturas ar/metano

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Modelagem Computacional.

Aprovada em 10 de Março de 2015.

BANCA EXAMINADORA

Prof. D.Sc. Felipe dos Santos Loureiro - Orientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. D.Sc. Maikel Yusat Ballester Furones - Coorientador
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. D.Sc. Priscila Vanessa Zabala Capriles Goliatt
Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. D.Sc. José de Jesus Rivero Oliva
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. D.Sc. Pedro Henrique de Almeida Konzen
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. D.Sc. Rodrigo Weber dos Santos
Universidade Federal de Juiz de Fora

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus que me deu a vida, e que me dá forças para continuar lutando por meus sonhos todos os dias, queria agradecer também a minha família: meu pai Paulo Roberto que me criou e ensinou os valores que tenho, e que me tornaram homem respeitado na sociedade, a minha mãe Carmem Glória que juntamente com meu pai me educou e sempre me deu o melhor de si para nossa família e ao meu irmão Paulo Vitor que cresceu junto comigo e acompanhou toda a minha evolução no meio acadêmico e com quem tenho longas conversas, enfim agradeço a toda família Crispim. Agradeço a minha noiva Danielle Tirapani pessoa com quem compartilho minha vida, e que é uma companheira que me incentiva e entende os momentos nos quais estou exacerbado de trabalho e não posso lhe dar muita atenção. Gostaria de agradecer aos orientadores que me ajudaram nesse projeto: professora Priscila Vanessa Zabala Capriles Goliatt, Professor Felipe dos Santos Loureiro e um agradecimento especial ao professor Maikel Yusat Ballester Furones que me acompanha desde o tempo da graduação, me orientou no mestrado e que continuarei a trabalhar no doutorado, pessoa que me inspira e de quem absorvo grande conhecimento. Por fim e não menos importante gostaria de agradecer ao programa de pós-graduação em modelagem computacional e aos professores por me fornecerem o conhecimento e experiência que levarei para minha vida, aos amigos Gustavo, Ruy e Joventino que me iniciaram nas técnicas de computação de alto desempenho, aos amigos Evelyn, Ruy e Gustavo pela ajuda com a confecção das figuras deste projeto, aos amigos Carla, João, Marcos, José Humberto, Camila, Janaína, Lemão, Dani, Ana Amélia e Anna Claudia Por fim, a todas as instituições de fomento que contribuíram para a conclusão deste projeto: FAPEMIG, CAPES, UFJF e CNPq. Faço minhas as palavras de Albert Einstein: Estamos na situação de uma criança que entre numa biblioteca onde encontra imensos livros em muitas línguas diferentes. Ela sabe que alguém teve que escrever estes livros, mas não sabe como e não entende as linguagens em que estão escritos. A criança suspeita que existirá uma ordem no arranjo dos livros, mas não sabe qual é. Esta parece-me ser a atitude mais inteligente do ser humano perante Deus. Vemos um Universo que se estrutura e move maravilhosamente mediante certas leis, mas mal entendemos essas leis. As nossas mentes limitadas não conseguem compreender integralmente a força que move as constelações.

E o povo estava olhando. E também os príncipes zombavam dele, dizendo: Aos outros salvou, salve-se a si mesmo, se este é o Cristo, o escolhido de Deus. E também os soldados o escarneciam, chegando-se a ele, e apresentando-lhe vinagre. E dizendo: Se tu és o Rei dos Judeus, salva-te a ti mesmo. E também por cima dele, estava um título, escrito em letras gregas, romanas, e hebraicas: ESTE É O REI DOS JUDEUS. E um dos malfeitores que estavam pendurados blasfemava dele, dizendo: Se tu és o Cristo, salva-te a ti mesmo, e a nós. Respondendo, porém, o outro, repreendia-o, dizendo: Tu nem ainda temes a Deus, estando na mesma condenação? E nós, na verdade, com justiça, porque recebemos o que os nossos feitos mereciam; mas este nenhum mal fez. E disse a Jesus: Senhor, lembra-te de mim, quando entrares no teu reino. E disse-lhe Jesus: Em verdade te digo que hoje estarás comigo no Paraíso.

Lucas 23:35-43

RESUMO

Este estudo tem como objetivo a modelagem numérica do efeito de descarga elétrica em misturas de ar e metano, considerando um modelo bidimensional que envolvem transferência de calor e de massa, além de um submodelo discreto de distribuição da energia das colisões eletrônicas entre as diversas espécies presentes na mistura. O domínio foi dividido em duas regiões, com e sem descarga eletrônica. Para a região de descarga são considerados efeitos das colisões com elétrons, químicos e de transferência de calor e de massa, para a região externa a descarga são considerados efeitos químicos, de transferência de calor e de massa. Foram simuladas quatro configurações diferentes de descarga em mistura representando ar seco e uma simulação de descarga em misturas de ar com metano. Neste trabalho considera-se o ar como fluido incompressível e composto por diversas espécies.

Para encontrar a solução aproximada do modelo foi aplicado o método das diferenças finitas em um meio heterogêneo, foram também utilizadas estratégias numéricas para a separação de determinados termos nas equações, e por fim a resolução destes termos foram obtidas através da ferramenta de análise de plasma zero dimensional, **ZDPlasKin**. No domínio do tempo, foi utilizado o método de *Euler*, um esquema numérico explícito. Utilizou-se uma configuração para a descarga eletrônica de 10% para o regime de trabalho, e foram analisados dois tipos de misturas gasosas, uma representando uma mistura de $N_2 - O_2$, e outra representando uma mistura de metano e ar. Foram analisados resultados referentes ao perfil de temperatura no domínio em diferentes instantes de tempo, além de analisar a variação temporal em diversas espécies contidas nas misturas, em determinados pontos do domínio. Devido ao alto custo de resolução de determinados termos das equações, foi utilizada uma estratégia de paralelização do tipo Mestre-Escravo na API (*Application Programming Interface*) de programação paralela MPI (*Message Passing Interface*).

Foi observado através dos resultados o aquecimento e a difusão do calor da região de descarga para a região externa, e a difusão de espécies excitadas geradas na região de descarga para a região externa. Conseguiu-se observar nos resultados o aquecimento da região externa devido a condução do calor e a difusão de espécies geradas na região de descarga que saem por difusão para região externa, e esta migração contribuiu para o

aquecimento da região externa, uma vez que estas espécies tendem a relaxação na região externa a descarga.

Palavras-chave: Combustão. Colisões eletrônicas. Misturas de gases. Combustível. Transferência de calor.

ABSTRACT

This study aims the numerical modeling of electrical discharge in mixtures of air and methane, considering a two-dimensional model that involves a heat mass transfer, besides a discrete submodel of electronic distribution of collisions among several species in the mixture. The domain was divided into two regions, with and without discharge. The discharge region considers the effect of collisions with electrons, heat and mass transfer and chemical effects. Four simulations sets of discharge in mixture with dry air and another mixture with air and methane were executed. This study considers the air as incompressible formed by several species.

To find the solution of the mathematical model, the finite difference method in a heterogeneous medium was applied; in addition, numerical techniques to split some operators of the equation were also adopted. Finally, the approximate solution of these models were obtained by a zero dimensional plasma analysis tool, ZDPlasKin. In the time domain, the Euler method, an explicit numerical scheme, was used. The electronic discharge was set 10% to the work scheme; and two types of gas mixture were analyzed, one representing a mixture of $N_2 - O_2$ and another with methane and air. Results referring to the temperature profile in the domain in different time steps were analyzed, as well as the temporal variation of several species contained in the mixtures in some points of the domain. Due to the high computational cost demanded to solve some equation terms, a master-slave parallelization strategy through MPI (Message Passing Interface), a parallel programming API (Application Programming Interface) was used.

The results illustrated the heating and heat diffusion from discharge region to external region, and the diffusion of excited species generated from the discharge region to external region. The heating in external region occurred due to heat conduction and species diffusion generated in the discharge region (that diffusing through external region). This migration contributed to the heating of external region, since these species tending to de-excitation in region out of discharge.

Keywords: Combustion. Electronic collisions. Gas mixtures. Fuel. Heat transfer.

SUMÁRIO

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 18 |
| 2 | MODELO MATEMÁTICO | 21 |
| 2.1 | Construção do Modelo de Balanço de Energia e Massa | 21 |
| 2.1.1 | <i>Colisões eletrônicas</i> | 26 |
| 2.1.2 | <i>O Termo Fonte energético</i> | 28 |
| 2.1.3 | <i>O Termo Fonte de Massa</i> | 29 |
| 2.1.4 | <i>Formalização do Modelo Matemático</i> | 30 |
| 2.1.4.1 | <i>Distribuição das Espécies na Mistura Gasosa</i> | 32 |
| 2.1.4.2 | <i>Modelo de região de descarga</i> | 35 |
| 3 | MÉTODO NUMÉRICO | 37 |
| 3.1 | <i>Separação dos operadores</i> | 37 |
| 3.2 | Discretização Espacial | 40 |
| 3.2.1 | <i>Condutividade Térmica em Meio Heterogêneo</i> | 40 |
| 3.2.2 | <i>Método das Diferenças Finitas</i> | 41 |
| 3.2.3 | <i>Modelo Discretizado</i> | 43 |
| 3.2.4 | <i>Discretização Temporal</i> | 43 |
| 3.2.5 | <i>Condições de Contorno</i> | 45 |
| 3.2.6 | <i>Condição de cfl</i> | 46 |
| 3.3 | Resolução dos termos fonte | 46 |
| 4 | ESTRATÉGIA PARALELA | 48 |
| 5 | RESULTADOS | 54 |
| 5.1 | Experimento 1D | 54 |
| 5.2 | Experimento 2D | 59 |
| 5.2.1 | <i>Regime de trabalho 10%</i> | 60 |
| 5.2.2 | <i>Metano regime de trabalho 10%</i> | 66 |
| 6 | CONCLUSÕES | 73 |

| | |
|-----------------|----|
| APÊNDICES | 76 |
|-----------------|----|

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Tipos de velas: vela por plasma (esquerda) e vela comum (direita). Adaptado de Calmon (2012, p.1) | 18 |
| 2.1 | Volume de Controle. | 21 |
| 2.2 | Distribuição relativa das populações de oxigênio vibracionalmente excitado . . | 34 |
| 2.3 | Distribuição relativa das populações de Nitrogênio vibracionalmente excitado . | 34 |
| 2.4 | Densidade Eletrônica N_e (Regime de trabalho de 10%) | 35 |
| 2.5 | Campo Elétrico Reduzido E (Regime de trabalho de 10%) | 36 |
| 2.6 | Temperatura Eletrônica T_e (Regime de trabalho de 10%) | 36 |
| 3.1 | Discretização do Domínio. | 40 |
| 3.2 | Meio heterogêneo. | 41 |
| 3.3 | Meio heterogêneo com pontos fictícios, $i + \frac{1}{2}$ e $i - \frac{1}{2}$. Adaptado de (Reis, 2014) . | 42 |
| 3.4 | Discretização com ponto fantasma | 45 |
| 4.1 | Sistema de memória distribuída. Extraído de (Pacheco, 2011) | 50 |
| 4.2 | Fluxograma de execução do código paralelizado | 53 |
| 5.1 | Esquema de discretização unidimensional | 55 |
| 5.2 | Temperatura em função do tempo para diferentes tamanhos de malha Δx , ponto $i = 1$ | 55 |
| 5.3 | Temperatura em função do tempo para diferentes tamanhos de malha Δx , ponto $i = \frac{n + 1}{2}$ | 56 |
| 5.4 | $O_2(a1)$ em função do tempo para diferentes tamanhos de malha Δx , ponto $i = 1$ | 56 |
| 5.5 | $O_2(a1)$ em função do tempo para diferentes tamanhos de malha Δx , ponto $i = \frac{n + 1}{2}$ | 57 |
| 5.6 | Divisão do domínio: região exterior a descarga (região B) e a região de descarga (região A) | 59 |
| 5.7 | Domínio discretizado: região exterior a descarga (região B) e a região de descarga (região A) | 59 |
| 5.8 | Esquema para escolha dos pontos a serem analisados | 60 |

| | | |
|------|--|----|
| 5.9 | Variação temporal da temperatura para diferentes pontos da malha | 61 |
| 5.10 | Distribuição de temperatura na malha ($t=4.01e^{-4}s$) | 61 |
| 5.11 | Distribuição de temperatura na malha ($t=1.0e^{-3}s$) | 62 |
| 5.12 | Distribuição de temperatura na malha ($t=2.0e^{-3}s$) | 62 |
| 5.13 | Distribuição de temperatura na malha ($t=5.0e^{-3}s$) | 63 |
| 5.14 | Distribuição de temperatura na malha ($t=1.0e^{-2}s$) | 63 |
| 5.15 | Distribuição de temperatura na malha ($y=7.5mm$ $t=4.01e^{-4}s$) | 64 |
| 5.16 | Distribuição de temperatura na malha ($y=7.5mm$ $t=4.01e^{-4}s$) | 64 |
| 5.17 | Distribuição de temperatura na malha ($y=7.5mm$ $t=1.0e^{-3}s$) | 64 |
| 5.18 | Distribuição de temperatura na malha ($y=7.5mm$ $t=1.0e^{-2}s$) | 65 |
| 5.19 | Distribuição dos estados vibracionais do N_2 ($t=1.0e^{-2}s$) | 65 |
| 5.20 | Distribuição dos estados vibracionais do O_2 ($t=1.0e^{-2}s$) | 66 |
| 5.21 | Ajuste da temperatura vibracional do O_2 ($t=1.0e^{-2}s$) | 66 |
| 5.22 | Variação temporal da temperatura para diferentes pontos da malha | 67 |
| 5.23 | Distribuição de temperatura na malha ($t=4.01e^{-4}s$) | 68 |
| 5.24 | Distribuição de temperatura na malha ($t=1.0e^{-3}s$) | 68 |
| 5.25 | Distribuição de temperatura na malha ($t=2.0e^{-3}s$) | 69 |
| 5.26 | Distribuição de temperatura na malha ($t=5.0e^{-3}s$) | 69 |
| 5.27 | Distribuição de temperatura na malha ($t=1.0e^{-2}s$) | 70 |
| 5.28 | Variação temporal da espécie CH_4 no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 70 |
| 5.29 | Variação temporal da espécie CH_4 ($P(i_c, j_c + 1)$) | 71 |
| 5.30 | Variação temporal da espécie CH_4 ($P(i_b, j_b - 1)$) | 71 |
| 5.31 | Variação temporal da espécie CH_4 ($P(i_b, j_b)$) | 71 |
| 5.32 | Variação temporal da espécie CH_4 ($P(i_b, j_b + 1)$) | 72 |
| | | |
| B.1 | Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 79 |
| B.2 | Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 80 |
| B.3 | Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 80 |
| B.4 | Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_b, j_b)$) | 81 |
| B.5 | Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 81 |
| B.6 | Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 82 |
| B.7 | Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 82 |
| B.8 | Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 83 |

| | | |
|------|--|----|
| B.9 | Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_b, j_b)$) | 83 |
| B.10 | Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 84 |
| B.11 | Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 84 |
| B.12 | Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 85 |
| B.13 | Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 85 |
| B.14 | Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_b, j_b)$) | 86 |
| B.15 | Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 86 |
| B.16 | Variação temporal da espécie O no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 87 |
| B.17 | Variação temporal da espécie O ($P(i_c, j_c + 1)$) | 87 |
| B.18 | Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b - 1)$) | 88 |
| B.19 | Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b)$) | 88 |
| B.20 | Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b + 1)$) | 89 |
| B.21 | Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 89 |
| B.22 | Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 90 |
| B.23 | Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 90 |
| B.24 | Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b)$) | 91 |
| B.25 | Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 92 |
| B.26 | Variação temporal da espécie O_3 no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 92 |
| B.27 | Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_c, j_c + 1)$) | 93 |
| B.28 | Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b - 1)$) | 93 |
| B.29 | Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b)$) | 94 |
| B.30 | Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b + 1)$) | 94 |
| B.31 | Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 95 |
| B.32 | Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 95 |
| B.33 | Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 96 |
| B.34 | Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b)$) | 96 |
| B.35 | Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 97 |
| B.36 | Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 97 |
| B.37 | Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 98 |
| B.38 | Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 98 |
| B.39 | Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b)$) | 99 |
| B.40 | Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 99 |

| | | |
|------|--|-----|
| C.1 | Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 100 |
| C.2 | Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 101 |
| C.3 | Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 101 |
| C.4 | Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_b, j_b)$) | 102 |
| C.5 | Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 102 |
| C.6 | Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 103 |
| C.7 | Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 103 |
| C.8 | Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 104 |
| C.9 | Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_b, j_b)$) | 104 |
| C.10 | Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 105 |
| C.11 | Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 105 |
| C.12 | Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 106 |
| C.13 | Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 106 |
| C.14 | Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_b, j_b)$) | 107 |
| C.15 | Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 107 |
| C.16 | Variação temporal da espécie O no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 108 |
| C.17 | Variação temporal da espécie O ($P(i_c, j_c + 1)$) | 108 |
| C.18 | Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b - 1)$) | 109 |
| C.19 | Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b)$) | 109 |
| C.20 | Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b + 1)$) | 110 |
| C.21 | Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 110 |
| C.22 | Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 111 |
| C.23 | Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 111 |
| C.24 | Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b)$) | 112 |
| C.25 | Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 112 |
| C.26 | Variação temporal da espécie O_3 no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 113 |
| C.27 | Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_c, j_c + 1)$) | 113 |
| C.28 | Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b - 1)$) | 114 |
| C.29 | Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b)$) | 114 |
| C.30 | Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b + 1)$) | 115 |
| C.31 | Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 115 |
| C.32 | Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 116 |

| | |
|---|-----|
| C.33 Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 116 |
| C.34 Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b)$) | 117 |
| C.35 Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 117 |
| C.36 Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$) | 118 |
| C.37 Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_c, j_c + 1)$) | 118 |
| C.38 Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b - 1)$) | 119 |
| C.39 Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b)$) | 119 |
| C.40 Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b + 1)$) | 120 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-----|---|----|
| 4.1 | Número de processadores e seus respectivos tempos de execução aproximados (10 iterações) | 51 |
| 5.1 | Número de nós e os respectivos erros relativos | 58 |

1 INTRODUÇÃO

A otimização dos processos de combustão interna, buscando-se melhorar o desempenho dos motores para alcançar uma melhor eficiência e diminuir a emissão de gases poluentes, é uma preocupação crescente no Brasil desde a década de 1970 quando começaram os investimentos em combustíveis renováveis (Leite e Leal, 2007). É neste contexto que busca-se entender os fenômenos de combustão em sua totalidade. A forma como deve acontecer a ignição tem grande importância sobre a eficiência energética da combustão.

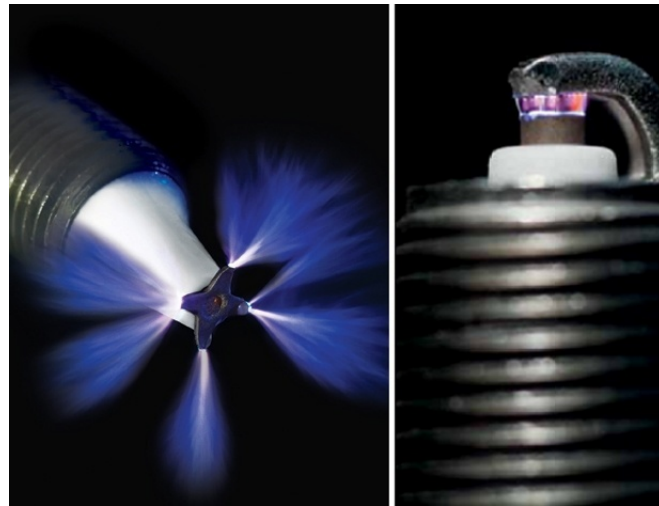


Figura 1.1: Tipos de velas: vela por plasma (esquerda) e vela comum (direita). Adaptado de Calmon (2012, p.1)

A Figura 1.1, mostra um exemplo de como a busca por novas formas de descargas elétricas em misturas de ar/combustível é de interesse geral. Na última década, tem sido divulgado estudos de simulação de combustão com diferentes tipos de combustíveis (Poinsot e Veynante, 2005), e sobre plasma e descargas elétricas em misturas de gases (Flitti e Pancheshnyi, 2009).

Estes estudos têm como objetivo a investigação da forma em que os elétrons se comportam na mistura, e como suas altas energias ionizam o gás formando o plasma. Esta investigação começa a partir de estudos estatísticos sobre a distribuição das velocidades dos elétrons na mistura sob a presença de campo elétrico. Os elétrons colidem com as diversas espécies presentes no gás, produzindo vários tipos de processos, como o aumento da energia translacional, vibracional e excitação eletrônica (Capitelli *et al.*, 2000).

Além das análises sobre o comportamento dos elétrons, o estudo de combustão requer a modelagem da dinâmica dos fluidos. Macroscopicamente, as espécies que compõem o gás comportam-se como fluidos compressíveis (Reddy e Gartling, 2010), que podem reagir com outras espécies formando novas espécies ou até mesmo aumentando espécies existentes.

Atualmente, existem ferramentas de análise de plasma zero-dimensionais que avaliam a evolução temporal da concentração das espécies, e da temperatura de plasmas de baixa temperatura em ambientes químicos complexos (Pancheshnyi *et al.*, 2008). Existem também trabalhos que utilizam um modelo espacial de descarga eletrônica, considerando o plasma como fluido de multi-espécies (Nagaraaja *et al.*, 2013).

É desejável criar uma metodologia de análise da variação espacial e temporal das diversas espécies presentes em misturas gasosas, em condições que se assemelham a descargas eletrônicas presentes nos motores de combustão interna. Isso é possível através de distribuições espaço-temporais da concentração das espécies e da temperatura do sistema.

Neste trabalho, tem-se como objetivo modelar descargas elétricas em misturas gasosas, simulando ignição em motores de combustão interna, formando distribuições espaço-temporais da concentração das espécies e da temperatura do sistema.

Primeiramente, deve-se ter em mente a forma com que se comporta o plasma gerado por descargas eletrônicas, ou seja o modo com que está distribuída espacialmente a população dos elétrons, o campo elétrico que é aplicado na mistura gasosa e finalmente a temperatura que estes elétrons têm na mistura. As questões levantadas a respeito da descarga eletrônica são resolvidas utilizando valores das grandezas citadas acima, ou seja valores experimentais que representem o fenômeno da ignição, além do fato que a geometria da região de descarga deve ser conhecida ou postulada, e para estes fins utiliza-se dados apresentados em (Oliveira *et al.*, 2012).

Uma vez que se conhece dados de interesse da descarga, é necessário ter uma metodologia de interação entre elétrons e as demais espécies presentes na mistura gasosa, pois os elétrons acelerados pelo campo elétrico no qual a mistura está submetida colidem com as diversas espécies no gás, podendo excitá-las seja vibracionalmente ou eletronicamente, ou até mesmo, dissociar moléculas. Por último, a forma com a energia é transmitida pelos elétrons para as demais espécies e entre elas mesmas precisa ser modelada.

As questões mencionadas têm sido abordadas em ferramentas computacionais apresentadas anteriormente na literatura. No *Bolsig+* (Hagelaar e Pitchford, 2005) resolveu-se o problema da função de distribuição da energia eletrônica, enquanto o *ZDPlasKin* (Pancheshnyi *et al.*, 2008), utilizando precisamente o *Bolsig+*, apresenta uma metodologia para resolver o ciclo plasm-químico da mistura apenas de modo zero-dimensional.

Para a simulação mais realística do problema de descarga de uma vela, faz-se necessário considerar fenômenos como a difusão do calor e das espécies. Desta maneira precisa-se trabalhar em duas ou três dimensões.

Para atingir os objetivos pretendidos neste trabalho, será usada a ferramenta *ZDPlasKin* com o *Bolsig+* incorporado, o ciclo químico de descarga em misturas de $N_2 - O_2$ (Flitti e Pancheshnyi, 2009) com seções de choque de interações dos elétrons com espécies presentes na mistura (Morgan, 2003), e a caracterização experimental da descarga (Oliveira *et al.*, 2012). Deve-se buscar estratégias numéricas para a resolução deste modelo, e este também pode ser considerado como um objetivo secundário deste estudo. Outro aspecto deve ser considerado a respeito do método numérico, este deve ser consistente em diferentes geometrias e, portanto, é desejável um teste unidimensional para a verificação da convergência da solução numérica.

Métodos de computação de alto desempenho serão utilizados para utilização correta dos recursos computacionais e a aceleração da obtenção dos resultados. Para finalizar, toda a metodologia descrita será aplicada em uma mistura contendo ar/metano, e os resultados serão analisados e comparados com a simulação contendo ar puro.

2 MODELO MATEMÁTICO

Neste estudo procurou-se construir um modelo que permitisse obter distribuição de temperaturas, e das espécies em um domínio de interesse. Para a construção de um modelo que satisfaça a distribuição da energia gerada através das colisões entre elétrons e a mistura gasosa. Postulou-se que o domínio seria dividido em duas regiões: uma região de onde o domínio está submetido a descargas eletrônicas e as consequências deste e seu em torno. Diferentes processos físico-químicos que acontecem tanto na região de descarga quanto em seu em torno, são considerados.

2.1 Construção do Modelo de Balanço de Energia e Massa

Primeiramente, buscou-se construir um modelo para o balanço de energia e massa em um volume de controle que foi considerado constante no tempo, como mostrado na Figura 2.1. Este balanço de energia deriva da primeira lei da termodinâmica e é mostrado na forma da equação (2.1):

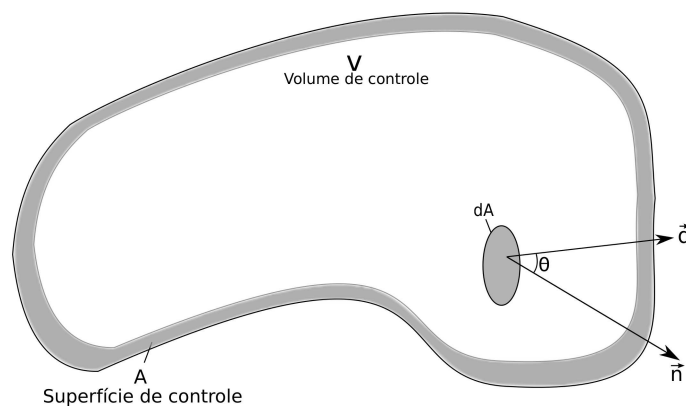


Figura 2.1: Volume de Controle.

$$\dot{E} = \dot{E}_{in} - \dot{E}_{out} + \dot{E}_g - \dot{W}_r \quad (2.1)$$

onde tem-se que:

1. \dot{E} variação da energia dentro do volume de controle.
2. \dot{E}_{in} variação da energia que entra no volume de controle.
3. \dot{E}_{out} variação da energia de sai do volume de controle.
4. \dot{W}_r variação do trabalho realizado pelo volume de controle ou sobre ele.
5. \dot{E}_g variação da energia gerada dentro do volume de controle.

Os itens de (1) até (3) incluem as energias térmica, cinética e potenciais por unidade de volume, e esta relação é mostrada na equação (2.2).

$$E = \rho(C_v T + \frac{u^2}{2} + U) \quad (2.2)$$

Onde o tem-se que:

- ρ densidade
- C_v calor específico a volume constante
- T temperatura
- u velocidade
- U energia potencial, devido a interação entre átomos e moléculas

O item (4) indica a taxa de trabalho realizada pelo fluido ou sobre ele, este termo será desprezado na construção deste modelo, pois o volume de controle é constante, portanto a possibilidade de haver trabalho termodinâmico é anulada, poderiam existir outras formas de trabalho associadas a outros fenômenos, como por exemplo trabalho elétrico, mas essas outras formas não são consideradas na construção deste modelo. O item (5) indica a taxa de geração de calor provocada por efeito Joule, transformações de fase, ou reações químicas, porém como este estudo se interessa por investigar a geração do calor e sua propagação não serão considerados alguns dos efeitos discutidos acima.

A construção de um modelo que possa investigar a geração de calor por colisões eletrônicas proposta neste estudo passa por algumas simplificações. Geralmente, não são consideradas a energia cinética e a energia potencial envolvidas, pois estas são desprezíveis quando comparadas a energia térmica envolvida (Hong, 2010). Pelo fato

de se estar tratando de problemas de calor, seria possível também não considerar o item (4), juntamente com efeitos de pressão envolvidos, pois estes também são geralmente desprezados nos problemas de calor (Hong, 2010), e até mesmo porque outros motivos para não considerar tais efeitos já foram explicados anteriormente. Entretanto, deve-se lembrar que o objeto do estudo envolve colisões entre elétrons e as diferentes misturas gasosas de interesse neste estudo, então de certo modo deve haver uma forma de transferir a energia associada a estes elétrons ao gás em questão. A forma encontrada para estudar o fenômeno proposto é considerar que os elétrons presentes na mistura entregam sua energia a mistura gasosa, e estes efeitos de transferência estão presentes no item (5).

Obtemos desta forma a seguinte equação simplificada para a variação da energia dentro do volume de controle:

$$\dot{E} = \dot{E}_{in} - \dot{E}_{out} + \dot{E}_g. \quad (2.3)$$

Os dois primeiros termos do lado direito da equação (2.3) podem ser representados como a variação de energia causada por efeitos de condução e convecção, e mostramos esta mudança na equação (2.4).

$$\dot{E} = \dot{E}_{condução} + \dot{E}_{convecção} + \dot{E}_g \quad (2.4)$$

Desta vez não será levado em conta os efeitos de variação de energia gerados por convecção (Reddy e Gartling, 2010). Adotadas as devidas simplificações pode-se analisar as variações de energia em um volume de controle tomado arbitrariamente. Esta variação no volume de controle é dada por

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho C_v T dV \quad (2.5)$$

onde o termo contido na integral $\rho C_v T$ é devido ao princípio da equipartição da energia, que afirma que a energia média de uma molécula do sistema é a mesma, $\frac{1}{2}k_b T$ por grau de liberdade. Portanto, para n partículas do sistema, representadas por n_p , com α graus de liberdade teremos a seguinte equação

$$E_{sistema} = \frac{\alpha}{2} n_p k_b T \quad (2.6)$$

O produto $k_b(n_p/n_{mols})$ representa a constante dos gases R , e pode-se definir C_v na equação (2.7) como o calor específico molar a volume constante, que aparece também na equação (2.2).

$$C_v = \frac{\alpha}{2}R \quad (2.7)$$

Agora deve-se analisar os demais termos que participam do balanço de energia na equação (2.4). Analisando o termo responsável pela condução do calor no volume de controle, temos Φ como fluxo de calor que atravessa o volume de controle, e a taxa de calor que entra em dA é mostrada em (2.8).

$$-\vec{\Phi} \cdot \vec{n}dA \quad (2.8)$$

Tem-se na relação (2.8) o produto escalar entre o vetor fluxo na superfície de controle e o vetor normal a esta superfície \vec{n} , isto acontece pois apenas a componente paralela do fluxo de calor com o vetor normal agrega valor a taxa de calor no volume de controle. Logo, pode-se obter a taxa total na qual o calor atravessa a superfície de controle através da integração mostrada em (2.9).

$$\int_A \vec{\Phi} \cdot \vec{n}dA \quad (2.9)$$

Finalmente, deve-se obter a forma com que a energia pode ser gerada dentro do volume de controle. Então, define-se \dot{g} como sendo a variação do calor gerado no interior do volume de controle. Portanto, teremos na equação (2.10) a relação de todo o calor gerado no interior do volume de controle.

$$\int_V \dot{g}dV \quad (2.10)$$

O termo de geração \dot{g} envolve diversos processos ligados principalmente às espécies químicas presentes na mistura, porém este assunto será discutido com mais profundidade nas próximas sessões. Conseguiu-se a partir das suposições e construções feitas ao longo do texto, uma equação que governa a variação da energia no volume de controle, e esta é representada na equação (2.11). O sinal negativo no primeiro termo do lado direito dessa equação é apenas uma convenção quanto a direção do fluxo, que é considerado negativo

no sentido de fora para dentro do volume de controle.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho C_v T dV = - \int_A \vec{\Phi} \cdot \vec{n} dA + \int_V \dot{q} dV \quad (2.11)$$

Uma vez construída a equação da energia no volume de controle deve-se proceder de modo semelhante para analisar a variação da massa no volume de controle. Portanto, deve-se começar por uma relação de balanço de massa em um volume de controle tomado arbitrariamente, similarmente como foi feito para a energia, esta relação é mostrada na equação (2.12).

$$\dot{M} = \dot{M}_{in} - \dot{M}_{out} + \dot{M}_g \quad (2.12)$$

onde tem-se que:

1. \dot{M} variação temporal da massa dentro de volume de controle.
2. \dot{M}_{in} variação da massa que entra no volume de controle.
3. \dot{M}_{out} variação da massa de sai do volume de controle.
4. \dot{M}_g variação da massa gerada no interior do volume de controle.

Este balanço é aplicado a cada uma das espécies que estão no interior do volume de controle separadamente. Para um volume de controle, o termo (1) pode ser representado por

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV \quad (2.13)$$

onde ρ representa a quantidade de massa por unidade de volume.

Os itens (3) e (4) dizem respeito a entrada e saída de massa do volume de controle. Para este estudo, foi considerado apenas efeitos de condução para a massa no volume de controle (Reddy e Gartling, 2010). Em

$$- \int_A \vec{j} \cdot \vec{n} dA \quad (2.14)$$

\vec{j} é definido como o vetor fluxo de massa que atravessa o volume de controle, podendo-se então expressar a taxa na qual a massa atravessa a superfície de controle. O procedimento para se chegar a integral (2.14) foi o mesmo realizado para se obter (2.9), sendo assim

podemos juntamente com o item (4) da equação (2.12), juntar as integrais e montar a forma integral do balanço de massa para nosso volume de controle, como mostrada na equação (2.15).

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV = - \int_A \vec{j} \cdot \vec{n} dA + \int_V \dot{M} dV \quad (2.15)$$

Desta forma, foi construído parte de um modelo que dentro de algumas simplificações irá explicar indagações a respeito de aquecimento da mistura gasosa e consumo ou geração de algumas espécies que são importantes para fenômenos de combustão. Por outro lado deve-se ter a preocupação de estudar muito bem os termo fonte nas equações, e isto será feito nas próximas sessões.

2.1.1 Colisões eletrônicas

Diante do objetivo de estudo apresentado, o mecanismo de transmissão energética entre os elétrons e as diversas moléculas presentes na mistura é de fundamental importância, pois estes são os portadores da energia que ao ser distribuída no gás irá fazê-lo aquecer. Os fluidos sob ação de descarga elétrica necessitam do conhecimento da função de distribuição energética dos elétrons (Hagelaar e Pitchford, 2005), e para obter tal distribuição é necessário a resolução da equação de *Boltzmann* para os elétrons. Essa equação é dada por

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f - \frac{e}{m} \vec{E} \cdot \nabla_V f = C[f] \quad (2.16)$$

onde tem-se:

1. f função de distribuição da energia eletrônica
2. \vec{v} vetor velocidade
3. e carga do elétron
4. m massa do elétron
5. \vec{E} campo elétrico
6. ∇_V gradiente de velocidade
7. C variação de f devido as colisões

Deve-se ter em mente que a equação (2.16) passa por uma série de simplificações. Por exemplo, nos limitamos ao caso em que o campo elétrico e as probabilidades de colisão são espacialmente uniformes (Hagelaar e Pitchford, 2005), portanto, f deve variar espacialmente somente ao longo da direção do campo elétrico. Usando coordenadas esféricas no espaço das velocidades temos:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + |\vec{v}| \cos(\theta) \frac{\partial f}{\partial z} - \frac{e}{m} \vec{E} \left(\cos(\theta) \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\sin^2(\theta)}{v} \frac{\partial f}{\partial \cos(\theta)} \right) \quad (2.17)$$

Uma técnica comum de resolução da equação (2.17) é expandir f em polinômios de *Legendre* para $\cos(\theta)$ (Capitelli *et al.*, 2000).

Neste estudo não se tem por objetivo discutir as técnicas de solução da equação de *Boltzmann* para os elétrons, entretanto, não se poderia deixar de indicar a maneira com a qual foi obtida a distribuição energética dos elétrons na mistura. Através da resolução da equação (2.17), obtém-se uma função que representa a energia dos elétrons inseridos na mistura (Flitti e Pancheshnyi, 2009), e esta relação pode ser mostrada na equação (2.18).

$$E_{ext} = e[N_e]v_e E \quad (2.18)$$

onde tem-se:

1. e Carga do elétron
2. $[N_e]$ concentração dos elétrons
3. v_e Velocidade dos elétrons

A apresentação do termo que representa a energia que é recebida pelo gás é de extrema importância, pois este é o modo em que acontece o aquecimento no volume de controle, e esta energia é redistribuída na forma translacional para os elétrons e para as espécies do gás (Flitti e Pancheshnyi, 2009). Outro termo computado nesse balanço é a energia proveniente de reações químicas, e será explicado em sessões posteriores. Será mostrado na (2.19) a forma como acontece tal balanço.

$$E_{ext} = E_{elc} + E_{gas} + E_{qui} \quad (2.19)$$

onde tem-se:

1. E_{ext} energia eletrônica depositada no volume de controle
2. E_{elc} energia translacional dos elétrons
3. E_{gas} energia translacional das espécies no gás
4. E_{qui} energia liberada nas reações químicas

Foi apresentado portanto a forma na qual a energia será distribuída no volume de controle. Na próxima sessão será mostrada a forma como a energia será computada com o termo fonte energético.

2.1.2 O Termo Fonte energético

Como foi mostrado na sessão anterior, as colisões entre elétrons são de grande importância pois através dela a energia é transmitida entre as espécies que detêm uma quantidade maior de energia, no caso os elétrons, e as espécies que possuem uma quantidade menor de energia, ou seja qualquer uma das demais espécies. O cálculo da transferência de energia translacional é feita em cada volume de controle (*i.e.*, de forma discreta), por isso coloca-se esta forma de conservação no termo fonte energético. Conforme foi mostrado na equação (2.19), estes termos serão expostos com mais detalhes abaixo.

1. $E_{ext} = e[N_e]v_eE$
2. $E_{elc} = \frac{3}{2} \frac{d([N_e]T_e)}{dt}$
3. $E_{gas} = \frac{1}{\gamma - 1} \frac{d(NT_{gas})}{dt}$
4. $E_{qui} = \sum_i Q_i \frac{d[N_i]}{dt}$

Através dos termos mostrados acima computamos a energia entregue ao gás através do termo 3. Temos na equação (2.20) a forma como isto é feito.

$$\frac{1}{\gamma - 1} \frac{d(NT_{gas})}{dt} = e[N_e]v_eE - \frac{3}{2} \frac{d([N_e]T_e)}{dt} - \sum_i Q_i \frac{d[N_i]}{dt} \quad (2.20)$$

onde tem-se:

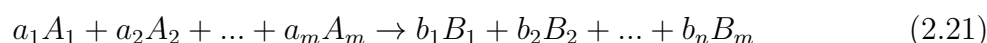
1. e Carga do elétron

2. $[N_e]$ Concentração dos elétrons
3. v_e Velocidade dos elétrons
4. E Campo elétrico aplicado
5. T_e Temperatura eletrônica
6. γ Coeficiente adiabático do gás C_p/C_v
7. N Densidade total do gás
8. T_{gas} Temperatura do gás
9. Q_i Energia liberada na i -ésima reação química
10. $[N_i]$ Concentração do i -ésimo elemento do gás.

A distribuição da energia dos elétrons entre as demais espécies e a contribuição energética das reações químicas, agregam os valores que formam o termo fonte energético calculado em cada volume de controle.

2.1.3 O Termo Fonte de Massa

O modo que se deve proceder para o cálculo do termo fonte de massa das diversas espécies, é semelhante ao que foi feito com o termo fonte energético. A modelagem dos termos fonte foi feita com base na Lei de Ação das Massas (Kittel e Kroemer, 1980). Para começar, consideremos a reação química



onde os a_j e b_j representam coeficientes estequiométricos, e os termos A_j e B_j representam os reagentes e os produtos, respectivamente. Se cada componente químico se comporta como um gás ideal, então pode-se escrever (Kittel e Kroemer, 1980).

$$K(T) = \frac{\prod_j [A_j]}{\prod_j [B_j]} \quad (2.22)$$

A Lei da Ação das Massas em cinética química afirma que a velocidade com que um produto químico é produzido é proporcional ao produto da concentração dos reagentes.

Por exemplo, se



tem-se

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \quad (2.24)$$

onde t é o tempo e k é uma constante de reação, expressada na forma de *Arrhenius* (Soustelle, 2013) como segue:

$$k = A.e^{\frac{-E_a}{k_b T}} \quad (2.25)$$

onde tem-se:

1. A Constante pré-exponencial
2. E_a Energia de ativação
3. k_b constante de *Boltzmann*

Muitas reações são reversíveis, por exemplo na reação acima o componente C poderia se dissociar em A e B. Logo, tem-se que



Na reação reversa $C \rightarrow A+B$, C é o reagente. Aplicando a Lei de Ação das Massas em (2.26), obtemos um sistema de equações diferenciais descrita em função das concentrações. Como segue:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[C] - k_1[A][B] \quad (2.27)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{-1}[C] - k_1[A][B] \quad (2.28)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -k_{-1}[C] + k_1[A][B] \quad (2.29)$$

Aqui, tem-se discutido o modelo que descreve o comportamento do termo fonte massífico no volume de controle. Este modelo será usado para as diferentes espécies presentes no gás.

2.1.4 Formalização do Modelo Matemático

Nesta seção será mostrado o modelo completo que será trabalhado (em sua forma diferencial). O teorema da divergência ou teorema de *Gauss* (Arfken e Weber, 2005), será usado para transformar certas integrais de superfície em integrais de volume, como:

$$\int_A \vec{\Phi} \cdot \vec{n} dA = \int_V \nabla \cdot \vec{\Phi} dV \quad (2.30)$$

Deste modo pode-se reescrever a equação (2.11) como mostrado abaixo.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho C_v T dV = - \int_V \nabla \cdot \vec{\Phi} dV + \int_V \dot{g} dV \quad (2.31)$$

Como foi mostrado na equação (2.31), ambos os lados estão envolvidos em integrais de volume, desta forma pode-se eliminar este operador, como mostrado a seguir.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho C_v T dV + \int_V \nabla \cdot \vec{\Phi} dV - \int_V \dot{g} dV = 0 \quad (2.32)$$

Agrupando os termos temos:

$$\int_V \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho C_v T) + \nabla \cdot \vec{\Phi} - \dot{g} \right) dV = 0 \quad (2.33)$$

podendo-se concluir

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho C_v T) = -\nabla \cdot \vec{\Phi} + \dot{g} \quad (2.34)$$

Utilizando a lei de *Fourier* (Incropera, 2011) na equação (2.34), obtêm-se finalmente a equação de balanço de energia para um fluido, como mostrada abaixo.

$$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \dot{g} \quad (2.35)$$

Para a equação (2.35), foi considerado C_v constante e λ representa o coeficiente de condutividade térmica. De forma semelhante ao que foi realizado para a equação (2.11), onde se obteve a equação (2.35), a partir da equação (2.15) pode-se chegar a sua forma

diferencial.

$$\int_V \left(\frac{\partial}{\partial t} (\rho) + \nabla \cdot \vec{j} - \dot{M} \right) dV = 0 \quad (2.36)$$

Como este resultado é independente do volume V , então tem-se

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla \rho) + \dot{M} \quad (2.37)$$

onde tem-se D como coeficiente de difusão mássica, que em geral é variável, assim como λ na equação (2.35).

Mostrou-se até aqui as hipóteses e simplificações assumidas, e conseguiu-se construir uma formulação diferencial para a forma integral das equações mostradas até então. Deve-se agora definir as condições de contorno e iniciais do fenômeno que é de interesse ser modelado.

Considere a região em torno da descarga elétrica contendo uma mistura gasosa de interesse. Seja esse domínio, representado por $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ e $I = (0, t_f] \subset \mathbb{R}^+$, o intervalo de tempo que a descarga elétrica é observada. Pode-se representar o modelo completo, portanto, apenas resta especificar as condições iniciais de temperatura no domínio, as condições iniciais das espécies presentes na mistura, juntamente com as condições de fronteira em $\Gamma = \partial\Omega$. Para este experimento o sistema é fechado (*i.e.*, o fluxo de espécies no contorno é nulo) e o contorno é adiabático (*i.e.*, não existe troca de calor na fronteira do domínio).

$$\left\{ \begin{array}{ll} \rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \dot{q}, & \text{em } \Omega \times I \\ T(x, y, t = t_0) = T_0, & \text{em } \Omega \\ \nabla T \cdot \vec{n} = 0, & \text{em } \Gamma \times I \\ \frac{\partial \rho_n}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla \rho_n) + \dot{M}_n, & \text{em } \Omega \times I \quad n = 1, \dots, n_{esp} \\ \rho_n(x, y, t = t_0) = \rho_n(t_0), & \text{em } \Omega \\ \nabla \rho_n \cdot \vec{n} = 0, & \text{em } \Gamma \times I \end{array} \right. \quad (2.38)$$

Tem-se no modelo apresentado acima um balanço de massa para as diferentes espécies pertencentes a mistura gasosa, este balanço não é aplicado aos elétrons na mistura, uma vez que consideramos que a densidade eletrônica é obtida através dos trabalhos de (Oliveira *et al.*, 2012). Por outro lado, também é conhecida a forma que as espécies estão distribuídas no ar atmosférico: tem-se aproximadamente 19% de O_2 e aproximadamente

79% de N_2 (Cengel e Boles, 2006). Além disso, o experimento foi realizado em ar seco, ou seja, sem a presença de H_2O . Deve-se explicar a forma como as espécies estão distribuídas inicialmente, pois as espécies de nitrogênio e oxigênio possuem espécies secundárias (como os estados excitados vibracionais). A forma como esta distribuição foi feita será explicada em detalhes nas sessões a seguir.

2.1.4.1 Distribuição das Espécies na Mistura Gasosa

O número de espécies no experimento de misturas entre $N_2 - O_2$, é 53 e utiliza-se 430 reações químicas (Flitti e Pancheshnyi, 2009). Tem-se entre as espécies participantes, moléculas $N_2(X^1, v = 0 - 8)$, $N_2(A^3, B^3, a^1, C^3)$, $O_2(X^3, v = 0 - 4)$, $O_2(a^1, b^1, a^1, 4.5eV)$, O_3 , NO , átomos de $N(^4S, ^2D, ^2P)$, $O(^3P, ^1D, ^1S)$, íons positivos N^+ , N_2^+ , O^+ , O_2^+ e íons negativos O^- , O_2^- , NO^- , além dos estados excitados destas espécies.

Primeiramente procurou-se determinar o número de partículas por volume presente no ar, considerando a mistura gasosa como um gás ideal e a temperatura inicial de 300 *Kelvin*:

$$\frac{N}{V} = \frac{P}{RT} \quad (2.39)$$

onde,

- N número de mols
- V volume
- P pressão
- R constante universal dos gases
- T temperatura

Simplificando obtemos:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{k_b T} \quad (2.40)$$

onde:

- n número de partículas
- k_b é a constante de *Boltzmann*

Do lado esquerdo da equação (2.40), adquiriu-se a densidade da mistura em $\frac{n}{V}$, ou seja, o número de partículas por volume. Considerando o estado de equilíbrio inicialmente na amostra, pode-se aplicar a distribuição de *Boltzmann* para popular os estados de mais alta energia de oxigênio e nitrogênio (Mandl, 2008). A distribuição de *Boltzmann* aplicada nas moléculas de O_2 é mostrada abaixo:

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{\frac{-E_i}{k_b T}}}{\sum_j e^{\frac{-E_j}{k_b T}}} \quad (2.41)$$

As populações de O_2 são mostradas na Figura 2.2.

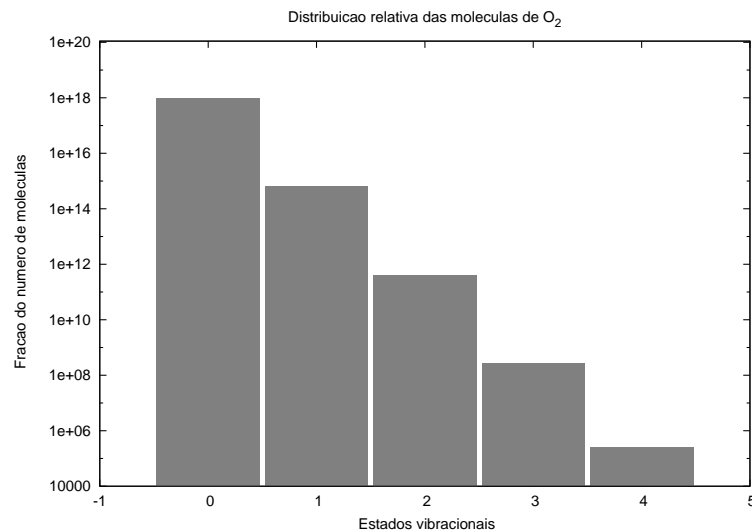


Figura 2.2: Distribuição relativa das populações de oxigênio vibracionalmente excitado

A distribuição das populações de N_2 é obtida de forma análoga, como mostrada na Figura 2.3.

Agora que foram determinadas as populações iniciais das espécies de nitrogênio e oxigênio, poderia-se determinar a quantidade de combustível que seria inserida na mistura e como isto seria feito. Entretanto, exatamente como foi feito com a mistura $N_2 - O_2$, a concentração de combustível será distribuída de forma uniforme no domínio. Esta escolha deu-se devido ao tamanho da região de descarga, uma região circular com 2,0 milímetros de raio (Oliveira *et al.*, 2012), sendo determinada uma região quadrada de 1,5 centímetros e que tem a descarga inteiramente contida e centralizada nele, ou seja, o centro da região de descarga coincide com o ponto médio das diagonais do quadrado.

Essa diferença entre região de descarga e a região externa a ela é de extrema importância, pois dentro desta região temos uma densidade eletrônica, e suas propriedades

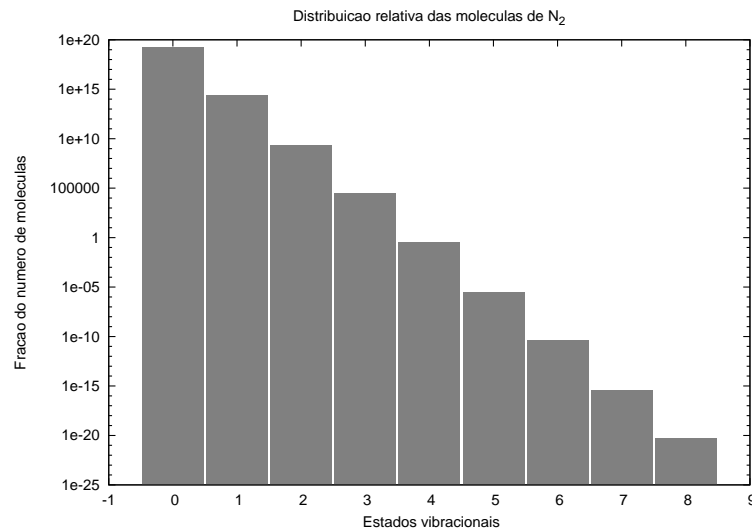


Figura 2.3: Distribuição relativa das populações de Nitrogênio vibracionalmente excitado como temperatura dos elétrons e campo elétrico reduzido. Estas propriedades são de alta importância pois com elas calculamos a energia dos elétrons presentes na região de descarga (como foi mostrado na equação (2.18)). A densidade eletrônica, o campo elétrico reduzido (campo elétrico por partícula neutra) e a temperatura eletrônica, usados neste estudo, foram obtidas de dados experimentais (Oliveira *et al.*, 2012).

2.1.4.2 Modelo de região de descarga

Como dito anteriormente, existe uma região onde acontece a descarga elétrica. Essa região é circular e está centralizada no domínio dos dados (obtidos na literatura). Através destes dados, foram montadas funções para representar as propriedades requeridas, como mostrado na figura (2.4). Neste gráfico, utilizamos splines cúbicas para interpolar dados experimentais referentes a densidade eletrônica, em regime de trabalho de 10% ¹.

Para este mesmo regime de trabalho, é mostrado na figura (2.5) o campo elétrico reduzido na região de descarga ², e na figura (2.6) a temperatura eletrônica.

Estes valores serão usados para calcular a energia dos elétrons na região de descarga através da equação (2.18). Essa energia será entregue aos demais componentes da mistura fazendo com que estes aqueçam através da equação (2.20).

¹Regime de trabalho (*duty cycle*) é a porcentagem de tempo na qual um dispositivo ou componente está em operação. Portanto, um ciclo de trabalho de descarga eletrônica se refere a porcentagem do tempo da ignição que a descarga eletrônica está ativa.

²O gráfico 2.5 apresenta valores as funções que interpolam os dados de campo elétrico reduzido, e se as funções assumem valores negativos, postulou-se que o valor da grandeza representada é nulo.

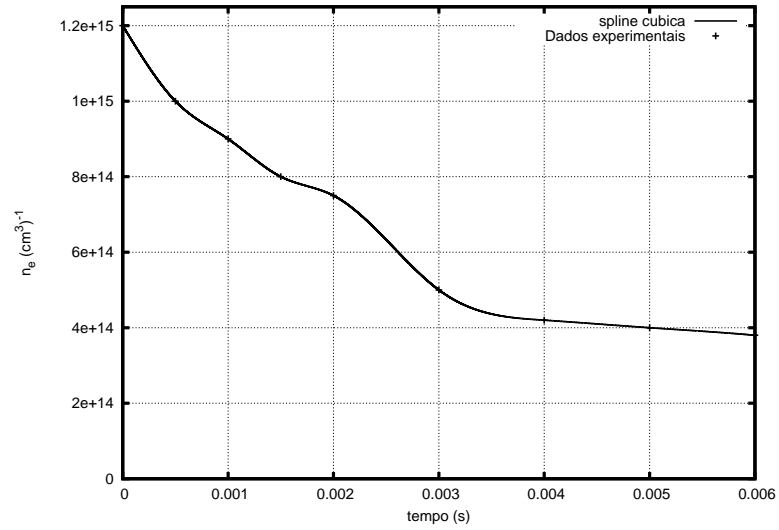


Figura 2.4: Densidade Eletrônica N_e (Regime de trabalho de 10%)

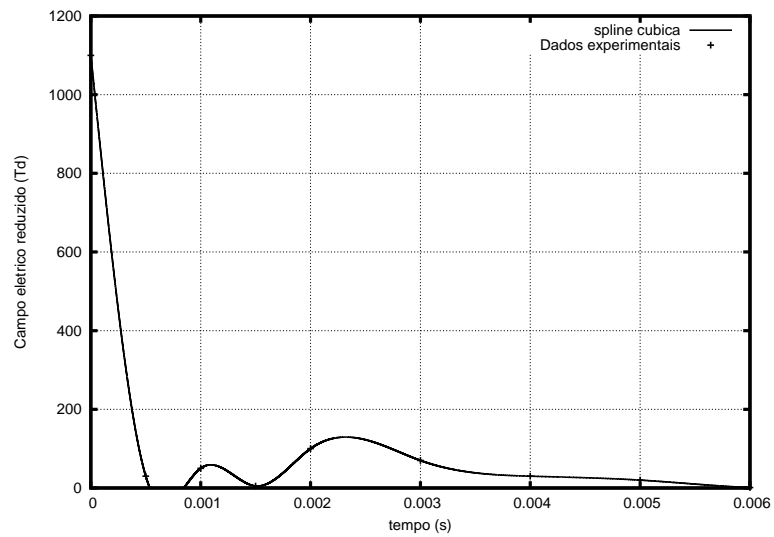


Figura 2.5: Campo Elétrico Reduzido E (Regime de trabalho de 10%)

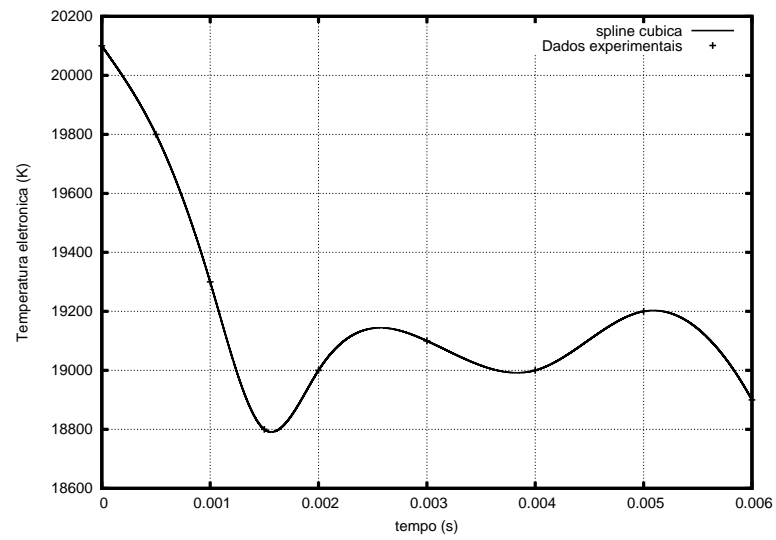


Figura 2.6: Temperatura Eletrônica T_e (Regime de trabalho de 10%)

3 MÉTODO NUMÉRICO

Através das suposições e simplificações apresentadas anteriormente, pode-se obter um modelo que representa o comportamento das espécies, juntamente com o balanço energético. Neste capítulo serão apresentadas as metodologias para a resolução do modelo obtido anteriormente. Neste contexto, foi utilizado o método de diferenças finitas para a resolução das equações diferenciais parciais obtidas anteriormente, além disso buscou-se um método para separar o termo fonte em ambas as equações. Um método de *splitting* foi utilizado para este fim, e deste modo separou-se a parte de maior dificuldade de resolução em ambas equações.

3.1 Separação dos operadores

Utilizou-se um método de divisão do modelo original em sub-modelos, de modo a facilitar a resolução do problema inicial (Ladics, 2012). Primeiramente deve-se começar considerando um problema de valor inicial.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = (L_1 + L_2)u \quad (3.1)$$

$$u(0) = u_0 \quad (3.2)$$

Tem-se no problema proposto (3.1), L_1 e L_2 operando sobre u , e u_0 sendo a condição inicial do problema. Escolhe-se arbitrariamente um passo de tempo pequeno Δt , e resolve-se primeiramente o problema:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = L_1 v \quad (3.3)$$

$$v(0) = u_0 \quad (3.4)$$

com $t \in [0, \Delta t]$. Portanto agora pode-se resolver o segundo problema:

$$\frac{\partial w}{\partial t} = L_2 w \quad (3.5)$$

$$w(0) = v(\Delta t) \quad (3.6)$$

Pode-se perceber que a solução obtida de (3.3) é usada como condição inicial em (3.5). Embora possa parecer que agora tenha-se encontrado uma solução aproximada depois de um intervalo de tempo $2\Delta t$, incluiu-se apenas partes do lado direito de (3.1) em cada etapa de integração. Para ver que o resultado $w(\Delta t)$ é na verdade uma aproximação consistente para $u(\Delta t)$, realizamos uma expansão em série de Taylor da solução original u , e a aproximação w foi obtida pela divisão do operador.

$$u(\Delta t) = u_0 + \Delta t \left. \frac{\partial u}{\partial t} \right|_0 + \frac{\Delta t^2}{2} \left. \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \right|_0 + O(\Delta t^3). \quad (3.7)$$

A partir de (3.1), pode-se escrever:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = (L_1 + L_2)(L_1 + L_2)u \quad (3.8)$$

Este resultado é possível pois L_1 e L_2 não dependem explicitamente do tempo. Generalizando tem-se:

$$\frac{\partial^n u}{\partial t^n} = (L_1 + L_2)^n u \quad (3.9)$$

Novamente a série de *Taylor* será usada para construir uma aproximação para u .

$$u(\Delta t) = u_0 + \Delta t(L_1 + L_2)u_0 + \frac{\Delta t^2}{2}(L_1 + L_2)^2 u_0 + O(\Delta t^3). \quad (3.10)$$

Similarmente como foi computado para u , as funções v e w também serão expandidas, como a seguir:

$$v(\Delta t) = u_0 + \Delta t L_1 u_0 + \frac{\Delta t^2}{2} L_1^2 u_0 + O(\Delta t^3) \quad (3.11)$$

$$w(\Delta t) = v(\Delta t) + \Delta t L_2 v(\Delta t) + \frac{\Delta t^2}{2} L_2^2 v(\Delta t) + O(\Delta t^3) \quad (3.12)$$

Substituindo a equação (3.11) em (3.12), Tem-se:

$$w(\Delta t) = u_0 + \Delta t(L_1 + L_2)u_0 + \frac{\Delta t^2}{2}(L_1^2 + L_2 L_1 + L_2^2)u_0 + O(\Delta t^3) \quad (3.13)$$

O erro da separação dos operadores em $t = \Delta t$ é a diferença entre a solução aproximada

$w(\Delta t)$ e $u(\Delta t)$, como mostrado abaixo:

$$w(\Delta t) - u(\Delta t) = \Delta t^2(L_2L_1 - L_1L_2)u_0 + O(\Delta t^3) \quad (3.14)$$

Pode-se observar que o erro na equação (3.14) é proporcional a Δt^2 , que tem-se que o erro acumulado após n passos seja $n\Delta t^2$. O procedimento descrito acima foi usado como estratégia para separar, os termos fontes usados nas equações diferenciais mostradas em (2.38). Nesse caso para a equação (2.35), tem-se:

$$L_1 = \dot{g} = \sum_{j=1}^J q_j r_j \quad (3.15)$$

onde q_j representa a energia liberada nos processos químicos (exotérmico ou endotérmico) e r_j é dado por

$$r_j = k_j(T) \prod_{i=1}^I [N_i]^{\mu_{ij}} \quad (3.16)$$

onde

$$k_j(T) = T^{\beta_j} A_j \exp(-E_j/RT) \quad (3.17)$$

sendo j a j -ésima reação, N_i a fração molar da i -ésima espécie, β_j o expoente de temperatura, A_j o fator pré-exponencial, E_j a energia de ativação e R a constante universal dos gases.

Por outro lado, L_2 é dado pela equação (3.18).

$$L_2 = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \quad (3.18)$$

De modo semelhante ao que foi feito na equação (2.35), aplicou-se a separação do termo fonte de massa, na equação (2.37). Desta forma temos

$$L_1 = \dot{M} = \sum_{j=1}^J \nu_{ij} r_j \quad (3.19)$$

onde $\nu_{ij} = (\nu''_{ij} - \nu'_{ij})$. Ambos os lados da equação denotam coeficientes estequiométricos.

E novamente para L_2 tem-se

$$L_2 = \nabla \cdot (D \nabla \rho) \quad (3.20)$$

Pode-se observar agora com mais clareza o modo com qual será feito a resolução das equações diferenciais parciais: primeiramente separou-se o termo fonte de cada equação e obteve-se a resolução deste (em um passo de tempo determinado); o resultado desta operação foi utilizado como condição inicial para a resolução das respectivas equações diferenciais, e isto também é realizado no mesmo passo de tempo citado acima.

3.2 Discretização Espacial

Tem-se um domínio fechado $\Omega \cup \Gamma \subset \mathbb{R}^2$ discretizado em um conjunto de pontos uniformemente espaçados $\mathbf{S} = \{(x_i, y_j); i = 0, \dots, I_x; j = 0, \dots, I_y\}$ com I_x e I_y sendo o número de intervalos de tamanho dx e dy das respectivas direções, como mostra a figura (3.1).

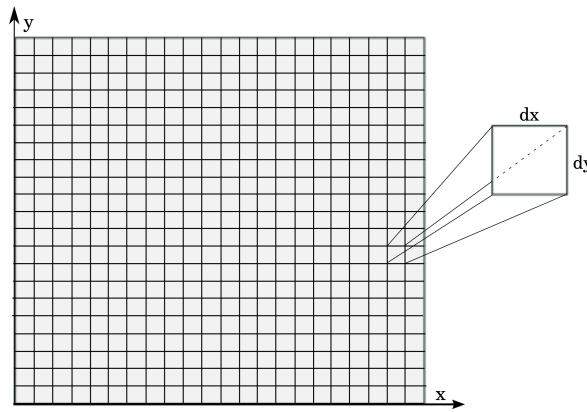


Figura 3.1: Discretização do Domínio.

3.2.1 Condutividade Térmica em Meio Heterogêneo

Na equação (2.35), o termo λ representa o coeficiente de condutividade térmica do meio em questão. Este termo foi considerado neste modelo, como sendo dependente da temperatura (Anil, 2012). Utilizou-se uma função para representar este parâmetro, e neste caso específico esta função é dependente da temperatura, um polinômio do sétimo grau (Anil, 2012). Além disso, deve-se ter em mente que existiu uma diferença significativa de temperatura entre a região interior e exterior a descarga, isso se deve ao fato da entrega de energia através de colisões entre elétrons e a mistura gasosa. Por este motivo, deve-se procurar uma representação para a difusibilidade térmica que seja coerente com essas diferenças de temperatura.

Primeiramente, considera-se o fluxo térmico \vec{q} em uma determinada direção x_k .

$$q_{x_k} = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \quad (3.21)$$

Através da figura (3.2), mostra-se dois meios A e B, com coeficientes de difusibilidade térmica λ_A e λ_B , respectivamente. Através de aproximações para q_{x_k} , é possível mostrar na equação (3.22), uma boa aproximação para a condutividade térmica efetiva (Jordán, 1965).

$$\lambda_{eff} = \frac{2\lambda_A\lambda_B}{\lambda_A + \lambda_B} \quad (3.22)$$

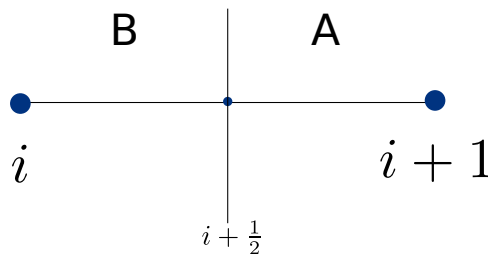


Figura 3.2: Meio heterogêneo.

De modo análogo ao feito para a condutividade térmica, procurou-se uma representação para o coeficiente de difusibilidade das espécies na mistura, ou seja o coeficiente de cada espécie em relação a mistura, dado pela equação (3.23).

$$D = D_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{1.9} \quad (3.23)$$

onde D_0 representa o coeficiente de difusão e a temperatura $T_0 = 273$ K. Aproximou-se D_0 como o coeficiente de difusão do nitrogênio no ar, procedeu-se dessa forma pois este componente representa $\approx 80\%$ do total da mistura, como foi citado em sessões anteriores.

A partir do que foi dito acima pode-se calcular o coeficiente de difusão efetivo das espécies na mistura, no mesmo modo que foi mostrado na equação (3.22), e é mostrado na equação (3.24).

$$D_{eff} = \frac{2D_A D_B}{D_A + D_B} \quad (3.24)$$

3.2.2 Método das Diferenças Finitas

Utilizou-se o método das diferenças finitas afim de se obter uma aproximação para os operadores presentes nas equações diferenciais. Outra questão que deve ser ressaltada é

o fato de que está se lidando com um meio heterogêneo e, portanto, a discretização dos operadores deve levar isto em consideração.

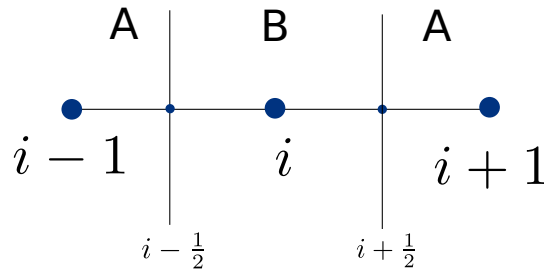


Figura 3.3: Meio heterogêneo com pontos fictícios, $i + \frac{1}{2}$ e $i - \frac{1}{2}$. Adaptado de (Reis, 2014) .

Deve-se buscar o meio para discretizar os operadores L_2 , das equações (3.20) e (3.18), portanto deve-se primeiro definir o operador divergente de um gradiente, como uma operação $T : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$, e que é mostrada na equação (3.25).

$$\nabla \cdot (\nabla T) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} \quad (3.25)$$

E que para o caso especial dos operadores citados tem-se:

$$\nabla \cdot (\lambda \nabla T) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) \quad (3.26)$$

Toma-se a componente qualquer, x , no somatório mostrado acima, e aplica-se diferença centrada no ponto i , utilizando os pontos $i \pm \frac{1}{2}$ (3.3), tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) \approx \frac{\lambda_{i+1/2,j} \frac{\partial T_{i+1/2,j}}{\partial x} - \lambda_{i-1/2,j} \frac{\partial T_{i-1/2,j}}{\partial x}}{\Delta x} \quad (3.27)$$

A partir da equação mostrada acima, pode-se novamente aplicar diferenças centradas em torno dos pontos $i \pm \frac{1}{2}$, para obter uma nova aproximação de $\frac{\partial T_{i \pm 1/2,j}}{\partial x}$, e esta relação é mostrada abaixo:

$$\frac{\partial T_{i+1/2,j}}{\partial x} \approx \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta x} \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial T_{i-1/2,j}}{\partial x} \approx \frac{T_{i,j} - T_{i-1,j}}{\Delta x} \quad (3.29)$$

Substituindo as equações (3.28) e (3.29) em (3.27), tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) \approx \frac{\lambda_{i+1/2,j} (T_{i+1,j} - T_{i,j}) - \lambda_{i-1/2,j} (T_{i,j} - T_{i-1,j})}{\Delta x^2} \quad (3.30)$$

Procedemos para a direção \hat{j} , do mesmo modo que foi feito para \hat{i} .

3.2.3 Modelo Discretizado

A partir de agora pode-se aplicar a equação (3.30) nas direções \hat{i} e \hat{j} das equações (2.35) e (2.37). Para a equação (2.35) tem-se:

$$\begin{aligned} \rho_{i,j} C_{v,i,j} \frac{\partial T_{i,j}}{\partial t} = & \frac{1}{\Delta x^2} [\lambda_{i+1/2,j} (T_{i+1,j} - T_{i,j}) - \lambda_{i-1/2,j} (T_{i,j} - T_{i-1,j})] + \\ & \frac{1}{\Delta y^2} [\lambda_{i,j+1/2} (T_{i,j+1} - T_{i,j}) - \lambda_{i,j-1/2} (T_{i,j} - T_{i,j-1})] + \dot{g}_{i,j} \end{aligned} \quad (3.31)$$

Finalmente, para a equação (2.37) tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_{i,j}}{\partial t} = & \frac{1}{\Delta x^2} [D_{i+1/2,j} (\rho_{i+1,j} - \rho_{i,j}) - D_{i-1/2,j} (\rho_{i,j} - \rho_{i-1,j})] + \\ & \frac{1}{\Delta y^2} [D_{i,j+1/2} (\rho_{i,j+1} - \rho_{i,j}) - D_{i,j-1/2} (\rho_{i,j} - \rho_{i,j-1})] + \dot{M}_{i,j} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Deve-se ressaltar que o termo fonte de ambas equações será resolvido de forma separada, e portanto a resolução das equações mostradas acima será restrita.

3.2.4 Discretização Temporal

No presente trabalho aplicou-se o método de *Euler* explícito para discretização temporal. O domínio do tempo foi particionado em d partes iguais Δt , e o operador de derivada temporal será aproximado pela diferença progressiva em um ponto temporal n para a equação (3.31).

$$\frac{\partial T_{i,j}}{\partial t} = \frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\Delta t} \quad (3.33)$$

Para a equação (3.32) tem-se:

$$\frac{\partial \rho_{i,j}}{\partial t} \approx \frac{\rho_{i,j}^{n+1} - \rho_{i,j}^n}{\Delta t} \quad (3.34)$$

Substituindo as aproximações mostradas através das equações (3.33) e (3.34), em

(3.31) e (3.32) tem-se:

$$\rho_{i,j} C_{v_{i,j}} \frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x^2} [\lambda_{i+1/2,j} (T_{i+1,j}^n - T_{i,j}^n) - \lambda_{i-1/2,j} (T_{i,j}^n - T_{i-1,j}^n)] + \frac{1}{\Delta y^2} [\lambda_{i,j+1/2} (T_{i,j+1}^n - T_{i,j}^n) - \lambda_{i,j-1/2} (T_{i,j}^n - T_{i,j-1}^n)] + (\dot{g}_{i,j})^n \quad (3.35)$$

$$\frac{\rho_{i,j}^{n+1} - \rho_{i,j}^n}{\Delta t} = \frac{1}{\Delta x^2} [D_{i+1/2,j} (\rho_{i+1,j}^n - \rho_{i,j}^n) - D_{i-1/2,j} (\rho_{i,j}^n - \rho_{i-1,j}^n)] + \frac{1}{\Delta y^2} [D_{i,j+1/2} (\rho_{i,j+1}^n - \rho_{i,j}^n) - D_{i,j-1/2} (\rho_{i,j}^n - \rho_{i,j-1}^n)] + (\dot{M}_{i,j})^n \quad (3.36)$$

Finalmente, pode-se mostrar que com $\Delta x = \Delta y = \Delta h$, tem-se:

$$T_{i,j}^{n+1} = T_{i,j}^n + \frac{\Delta t}{\rho_{i,j} C_{v_{i,j}} \Delta h^2} [\lambda_{i+1/2,j} (T_{i+1,j}^n - T_{i,j}^n) - \lambda_{i-1/2,j} (T_{i,j}^n - T_{i-1,j}^n) + \lambda_{i,j+1/2} (T_{i,j+1}^n - T_{i,j}^n) - \lambda_{i,j-1/2} (T_{i,j}^n - T_{i,j-1}^n)] + \frac{\Delta t}{\rho_{i,j} C_{v_{i,j}}} (\dot{g}_{i,j})^n \quad (3.37)$$

$$\rho_{i,j}^{n+1} = \rho_{i,j}^n + \frac{\Delta t}{\Delta h^2} [D_{i+1/2,j} (\rho_{i+1,j}^n - \rho_{i,j}^n) - D_{i-1/2,j} (\rho_{i,j}^n - \rho_{i-1,j}^n) + D_{i,j+1/2} (\rho_{i,j+1}^n - \rho_{i,j}^n) - D_{i,j-1/2} (\rho_{i,j}^n - \rho_{i,j-1}^n)] + \Delta t (\dot{M}_{i,j})^n \quad (3.38)$$

Desse modo, conseguiu-se expressões discretizadas que são uma aproximação para as equações originais mostradas anteriormente, e portanto, a partir das condições iniciais consegue-se uma aproximação para os próximos n passos temporais. Com a separação dos termos fonte nas equações (3.37) e (3.38) tem-se:

$$T_{i,j}^{n+1} = T_{i,j}^n + \frac{\Delta t}{\rho_{i,j} C_{v_{i,j}} \Delta h^2} [\lambda_{i+1/2,j} (T_{i+1,j}^n - T_{i,j}^n) - \lambda_{i-1/2,j} (T_{i,j}^n - T_{i-1,j}^n) + \lambda_{i,j+1/2} (T_{i,j+1}^n - T_{i,j}^n) - \lambda_{i,j-1/2} (T_{i,j}^n - T_{i,j-1}^n)] \quad (3.39)$$

$$\rho_{i,j}^{n+1} = \rho_{i,j}^n + \frac{\Delta t}{\Delta h^2} [D_{i+1/2,j} (\rho_{i+1,j}^n - \rho_{i,j}^n) - D_{i-1/2,j} (\rho_{i,j}^n - \rho_{i-1,j}^n) + D_{i,j+1/2} (\rho_{i,j+1}^n - \rho_{i,j}^n) - D_{i,j-1/2} (\rho_{i,j}^n - \rho_{i,j-1}^n)] \quad (3.40)$$

3.2.5 Condições de Contorno

Para o problema proposto foi definido uma condição de contorno do tipo *Neumann* (*i.e.*, fluxo nulo no contorno Γ), conforme foi especificado na formalização do modelo matemático. A partir da condição de fluxo nulo no contorno, é possível chegar a uma expressão para a temperatura no contorno como mostrado abaixo:

$$\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=\Gamma} = 0 \quad (3.41)$$

Através de diferenças centradas tem-se que:

$$\frac{\partial T_{i,j}}{\partial x} \approx \frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{\Delta x} \quad (3.42)$$

Combinando as equações (3.41) e (3.42) obtém-se:

$$T_{i+1,j} \approx T_{i-1,j} \quad (3.43)$$

Desta forma, conseguiu-se uma aproximação para o ponto fantasma $T_{i+1,j}$. Na figura tem-se um esquema para mostrar a distribuição nos pontos do contorno.

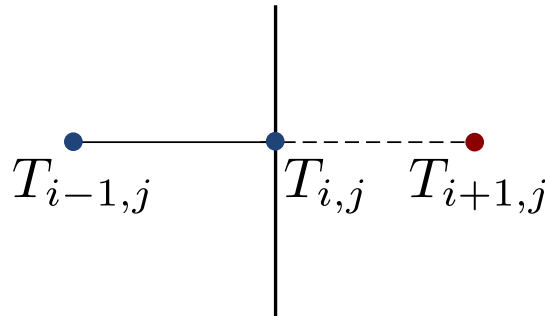


Figura 3.4: Discretização com ponto fantasma

De modo similar a maneira que se obteve uma estimativa para a variável T no contorno do problema, utilizando técnicas de diferenças finitas também se conseguiu uma estimativa para a variável ρ no contorno. Pontos fantasma são criados também na direção \hat{j} , para ser possível usar o esquema de diferenças finitas mostrados nas sessões anteriores.

3.2.6 Condição de *cfl*

A solução numérica explícita das equações diferenciais parciais apresentadas acima é limitada por um critério de estabilidade rigoroso (Carnahan *et al.*, 1969), e para o caso bidimensional este critério é mostrado abaixo:

$$\Delta t \leq \frac{1}{8} \frac{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}{(\lambda/\rho C_v)} \quad (3.44)$$

Como neste experimento os valores de λ , ρ e C_v são dependentes da temperatura, e a priori o valor máximo da temperatura da malha é conhecido (aproximadamente $5000K$). Utilizou-se os valores destas variáveis com a temperatura máxima alcançada na malha, para se estimar qual o maior passo de tempo que se poderia utilizar no experimento. Em todos os estudos apresentados neste trabalho o critério apresentado acima foi respeitado.

3.3 Resolução dos termos fonte

A resolução dos termos fonte nas equações (2.35) e (2.37), foi feita de modo separado assim como explicitado em sessões anteriores. Utilizou-se o módulo **ZDPlasKin** para transformar as reações químicas, assim como foi mostrado na relação (2.21), em um sistema de equações diferenciais ordinárias do tipo $\mathbf{y}' = \mathbf{f}(\mathbf{y}, t)$. A obtenção do termo fonte energético se deu através do balanço energético local, como mostrado na equação (2.19), e a obtenção da temperatura local é obtida através da equação (2.20).

O módulo **ZDPlasKin** por sua vez, para executar a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias, utilizou o módulo **Dvode**, e este por fim obtém a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias utilizando um método de passo múltiplo implícito (Hindmarsh, 2002). Primeiramente será discutido o método de *Euler* implícito:

$$\mathbf{y}_{k+1} = \mathbf{y}_k + h\mathbf{f}(t_{k+1}, \mathbf{y}_{k+1}) \quad (3.45)$$

Este método é dito implícito pois deve-se avaliar valores da função \mathbf{f} tendo como argumento \mathbf{y}_{k+1} , e este valor ainda deve ser computado. Para a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias presente neste modelo foi utilizado o método BDF (*Backward Differentiation Formulas*), pois é muito utilizado para a resolução de problemas

rígidos (Wanner e Hairer, 1991). Sua forma geral é mostrada abaixo:

$$\mathbf{y}_{k+1} = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mathbf{y}_{k+1-i} + h\beta_0 \mathbf{f}(t_{k+1}, \mathbf{y}_{k+1}) \quad (3.46)$$

É importante lembrar que para a utilização deste método deve-se determinar previamente os parâmetros β_0 e $(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$, e isto deve ser feito através do método dos coeficientes a determinar (Heath, 2001).

4 ESTRATÉGIA PARALELA

Existe no mundo atual a necessidade da análise de modelos cada vez mais realísticos, que representem as mais diversas situações ou fenômenos que se apresentam como interesse para o ser humano (Pacheco, 2011). A resolução dos modelos cada vez mais complexos, é dada geralmente por métodos que forcem uma solução aproximada para as variáveis de interesse. Por outro lado, a busca por tais soluções fica comprometida se a capacidade computacional não acompanha a demanda desses modelos.

A crescente dificuldade para conseguir o aumento da frequência do *clock* dos processadores e os problemas de dissipação térmica, fez com que a tecnologia *multi-core* se tornasse cada vez mais viável (Freire, 2010). A resolução do modelo proposto nos capítulos anteriores se encaixa nos paradigmas mencionados acima. Após a separação dos operadores se fez necessário o uso de técnicas de computação que acelerassem a obtenção dos resultados. Será mostrado em (1) o pseudo-código da resolução do modelo discretizado explicitado em sessões anteriores. Este algoritmo é a versão serial do pseudocódigo que será mostrado posteriormente. Primeiramente, iremos definir um operador \mathbf{F} :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{int} = & \lambda_{i+1/2,j} (T_{i+1,j}^n - T_{i,j}^n) - \lambda_{i-1/2,j} (T_{i,j}^n - T_{i-1,j}^n) + \\ & \lambda_{i,j+1/2} (T_{i,j+1}^n - T_{i,j}^n) - \lambda_{i,j-1/2} (T_{i,j}^n - T_{i,j-1}^n) \end{aligned} \quad (4.1)$$

para o caso de estar lidando com contorno, utilizou-se a aproximação mostrada em sessões anteriores e neste caso, o operador definido em (4.1) é escrito como F_{cont} , com as devidas modificações.

$$\left\{ \begin{array}{l} T(i+1, j) = T(i-1, j) \quad \text{se } i = n \\ T(i-1, j) = T(i+1, j) \quad \text{se } i = 0 \\ T(i, j+1) = T(i, j-1) \quad \text{se } j = n \\ T(i, j-1) = T(i, j+1) \quad \text{se } j = 0 \end{array} \right. \quad (4.2)$$

Algorithm 1: Pseudocódigo de resolução do modelo discretizado (versão serial)

Entrada:
 $MT0=300.0K$ (Matriz de temperatura do sistema)
 $n \times n$ =tamanho do domínio
 Δt =passo de tempo
 $ME\%vn = N_0$ (configuração inicial das espécies)
 $d=0$ (número de iterações)
 ne = número de espécies da mistura

1 inicio
2 repita
3 repita
4 repita
5 Chamar **ZDPlasKin**
6 atualizar $MT0(i,j)$
7 atualizar $ME(i,j)vn$
8 até $j = n$;
9 até $i = n$;
10 repita
11 repita
12 se ($i=contorno$ ou $j=contorno$) **então**
13

$$MT0(i,j)^{d+1} = MT0(i,j)^d + \frac{\Delta t}{\rho_{i,j} C_{v,i,j} \Delta h^2} \mathbf{F}_{cont}(MT0^d, \lambda)$$

14 fim
15 senão

$$MT0(i,j)^{d+1} = MT0(i,j)^d + \frac{\Delta t}{\rho_{i,j} C_{v,i,j} \Delta h^2} \mathbf{F}_{int}(MT0^d, \lambda)$$

16 fim
17 até $j = n$;
18 até $i = n$;
19 repita
21 repita
22 repita
23 se ($i=contorno$ ou $j=contorno$) **então**
24

$$ME(i,j)\%vn(ne)^{d+1} = ME(i,j)\%vn(ne)^d + \frac{\Delta t}{\Delta h^2} \mathbf{F}_{cont}(ME\%vn(ne)^d, D)$$

25 fim
26 senão

$$ME(i,j)\%vn(ne)^{d+1} = ME(i,j)\%vn(ne)^d + \frac{\Delta t}{\Delta h^2} \mathbf{F}_{int}(ME\%vn(ne)^d, D)$$

27 fim
28 até ne =número total de espécies;
29 até $i = n$;
30 até $j = n$;
31 $d=d+1$
32 até $d * \Delta t = 1.0^{-2}$;
33
34 fim

Primeiramente, certos termos do algoritmo têm de ser explicados:

1. nxn número de pontos nodais do domínio
2. ne número de espécies na mistura
3. $MT0$ matriz de temperatura do sistema
4. $ME\%vn$ matriz de vetor de espécies (ME tem dimensão nxn e vn dimensão ne)
5. d número de discretizações temporais

Tem-se até aqui um método de resolução do modelo discretizado mostrado em sessões anteriores. A partir de agora, deve-se procurar estratégias para acelerar a obtenção dos resultados. A primeira opção de paralelização seria através da memória compartilhada através da API (*Application Programming Interface*) de programação paralela *OpenMP*. Entretanto, devido a problemas de concorrência das *threads* ao utilizarem o módulo **ZDPlasKin**, buscou-se então uma estratégia paralela que não utilizasse memória compartilhada e sim a memória distribuída.

Para este trabalho utilizamos então a API de programação paralela MPI (*Message Passing Interface*), que é um padrão de comunicação de dados através de processos paralelos em ambiente de memória distribuída. Em um sistema de memória distribuída, cada processador possui memória própria e deve comunicar-se por mensagens através de rede para compartilhar informações de sua memória (Pacheco, 2011), conforme mostrado na figura 4.1.

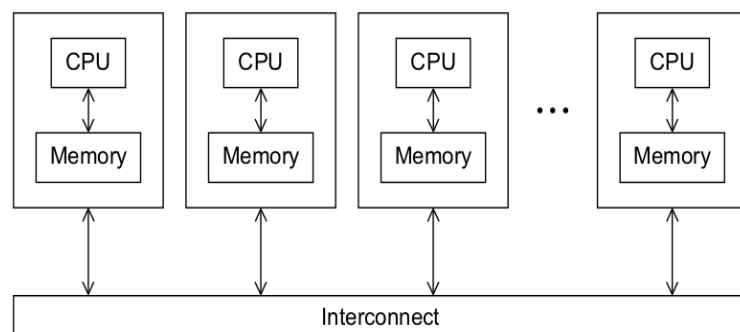


Figura 4.1: Sistema de memória distribuída. Extraído de (Pacheco, 2011)

Para o caso específico do algoritmo 1, utilizou-se uma estratégia de distribuição de tarefas entre os processos, e esta distribuição foi intermediada por um processo mestre

que distribuiu trabalho entre os demais processos e gerenciou os resultados computados. Deve-se ter em mente que a paralelização do código foi aplicada na região de maior demanda de tempo, no caso a resolução das equações diferenciais ordinárias e obtenção da temperatura local. Porém, para a atualização da temperatura na malha, mostrada na equação (3.39), e atualização da densidade das espécies na malha, mostrada na equação (3.40), foi realizada pelo processo mestre de forma serial.

Pode-se dizer que a separação dos operadores na sessão 3.1, gerou duas operações com demandas de tempo para execução distintas, pois a resolução das equações diferenciais parciais se dá em um tempo muito menor do que a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias. Isso impulsionou a busca por métodos que acelerassem a obtenção dos resultados, como mostrado no fluxograma da figura (4.2).

Essa estratégia paralela foi implementada no algoritmo 1, deste modo o trecho que demandava maior tempo para resolução foi repartida entre *número de processos - 1*, já que um dos processos assumiu o papel de mestre. Valores aproximados do número de processadores usados com seus respectivos tempos de execução aproximados são mostrados no quadro (4.1) ¹.

Tabela 4.1: Número de processadores e seus respectivos tempos de execução aproximados (10 iterações)

| Número de núcleos | Tempo de execução |
|-------------------|--------------------------|
| 1 | 43 <i>min</i> 9 <i>s</i> |
| 8 | 5 <i>min</i> 46 <i>s</i> |
| 16 | 2 <i>min</i> 49 <i>s</i> |
| 32 | 1 <i>min</i> 26 <i>s</i> |
| 64 | 59 <i>s</i> |

Os testes foram executados em um intervalo de tempo de 0 a $10^{-5}s$. Com um passo de tempo de $\Delta t = 10^{-6}s$, em um total de 10 iterações. Poderia se fazer uma estimativa do tempo total de execução do algoritmo levando em consideração o intervalo total de tempo, de 0 a $10^{-2}s$, tempo aproximado de duração da descarga eletrônica (Oliveira *et al.*, 2012), com passo de tempo de $\Delta t = 10^{-6}s$, a execução do algoritmo serial seria de aproximadamente 24 dias. Usando 64 *cores*, o tempo de execução estimado seria de aproximadamente 16,3 *horas*, uma redução significativa no tempo de execução, embora

¹Especificações do computador utilizado: sistema operacional SMP Linux (3.13.0-40), 4 AMD Opteron 6272 CPU com 128 GB de RAM. Cada CPU possui 16 núcleos de 1400 MHz, totalizando 64 núcleos disponíveis.

não seja ainda a ideal. O desejável seria que utilizando 64 *cores* a redução no tempo de execução fosse de 64 vezes, entretanto, foi obtida uma redução de aproximadamente 43 vezes, devido a paralelização ter ocorrida apenas na parte de maior demanda de tempo.

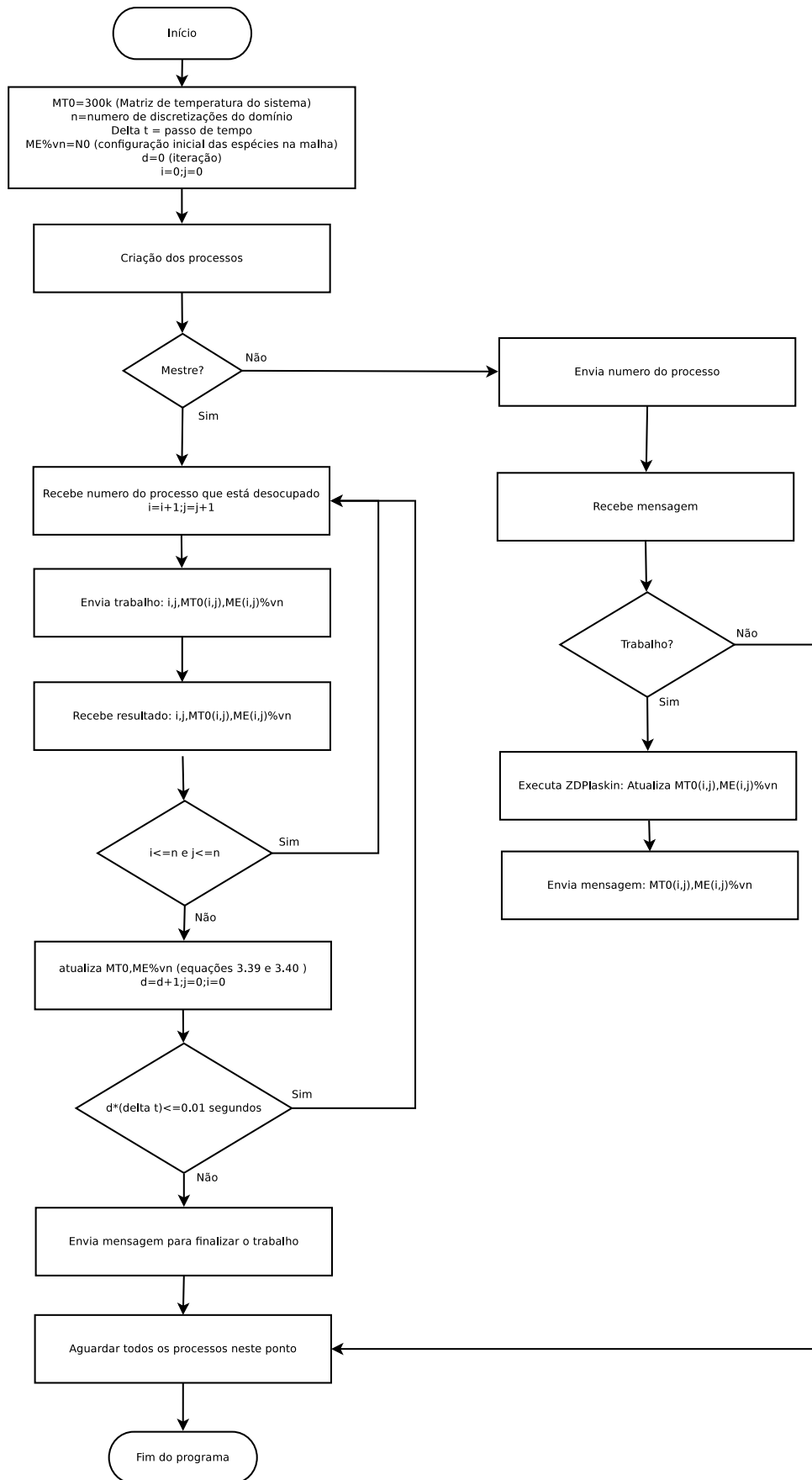


Figura 4.2: Fluxograma de execução do código paralelizado

5 RESULTADOS

Para a análise dos resultados, deve-se primeiramente explicitar o modo como o domínio foi discretizado, o passo de tempo e o modelo de região de descarga. Uma vez que tem-se o modelo discretizado, utilizou-se métodos para separação dos operadores e obtenção dos resultados através dessas estratégias numéricas. Executou-se um experimento unidimensional em regime de trabalho de 10%, para verificação da convergência do valor da temperatura no domínio, e também a convergência no valor densidade de determinadas espécies.

5.1 Experimento 1D

Utilizou-se o ciclo químico de mistura $N_2 - O_2$ (Flitti e Pancheshnyi, 2009) com distribuição inicial das espécies mostrada na sessão (2.1.4.1), e um regime de trabalho de 10% de acordo com Oliveira *et al.* (2012). Utilizou-se diferentes tamanhos de malhas e as especificações da simulação são mostradas abaixo:

1. tempo do experimento $10^{-3}s$
2. $\Delta t = 10^{-7}s$
3. Tamanho do domínio $4mm$
4. Número de discretizações do domínio (9, 17, 33, 65)
5. 53 espécies
6. $\nabla \rho_n \cdot \vec{n} = 0$ e $\nabla T \cdot \vec{n} = 0$

Para o experimento unidimensional utilizou-se novamente um modelo de região de descarga, como mostrado na figura (5.1). Neste caso, a parte da região de descarga ficou inserida no domínio discretizado, parte esta compreendida entre o centro da descarga e a região de fronteira da mesma e de modo que o centro da descarga coincidissem com o primeiro nó da malha.

Dados de descargas reais foram utilizados (neste caso mostradas nas figuras (2.4), (2.5) e (2.6)), para representar os valores de densidade eletrônica, campo elétrico reduzido e

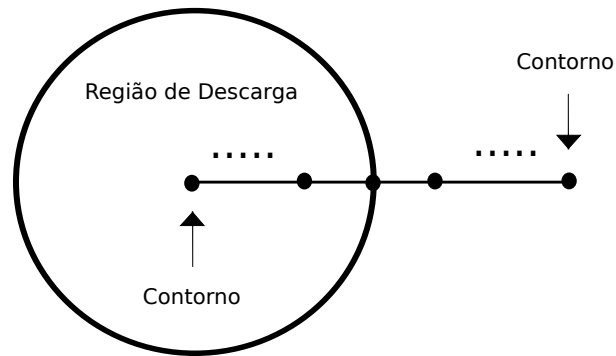


Figura 5.1: Esquema de discretização unidimensional

temperatura eletrônica respectivamente. Estes dados são usados como entrada para as equações (2.16) e (2.18), afim de se fazer o balanço energético na equação (2.20) e posterior cálculo da temperatura local.

Deve-se ter em mente que o termo região de descarga se refere ao local ou aos locais onde tem-se presença de densidade eletrônica, campo elétrico e temperatura eletrônica, além de fenômenos de interação de elétrons com diversas espécies presentes na mistura gasosa. Nos lugares onde não existem estas grandezas, ou simplesmente onde elas são nulas, esta região pode ser chamada de externa a descarga.

Os resultados de temperatura para diferentes discretizações do domínio são mostrados para o primeiro nó da malha na Figura 5.2, e para o ponto médio da malha que coincide com a região de fronteira da descarga (figura 5.3).

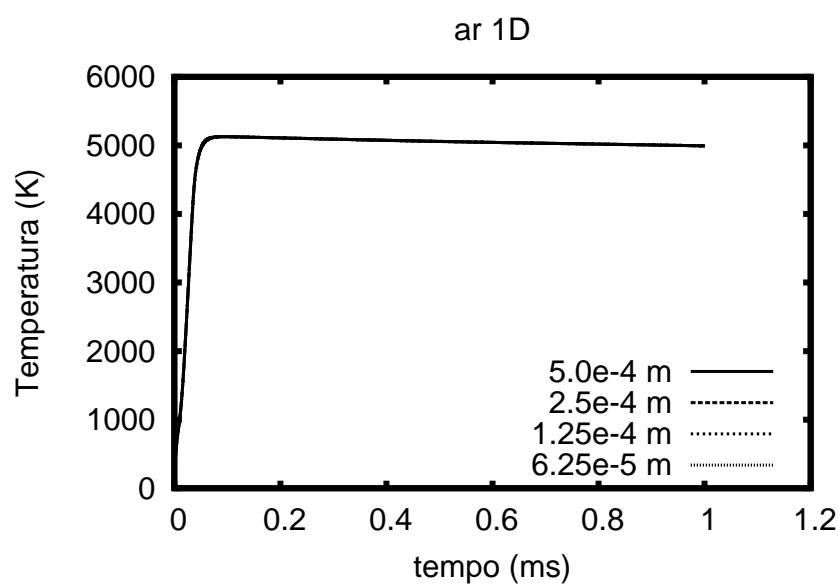


Figura 5.2: Temperatura em função do tempo para diferentes tamanhos de malha Δx , ponto $i = 1$

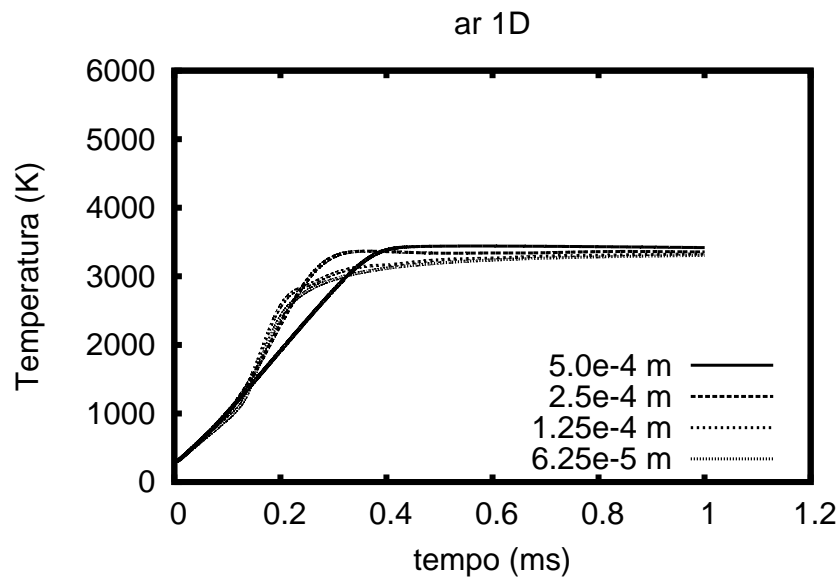


Figura 5.3: Temperatura em função do tempo para diferentes tamanhos de malha Δx , ponto $i = \frac{n+1}{2}$

Foram analisados também resultados para a espécie $O_2(a1)$ em diferentes discretizações do domínio. Esses resultados são mostrados nas figuras (5.4) para o primeiro nó da malha, e na figura (5.5) para o ponto médio da malha.

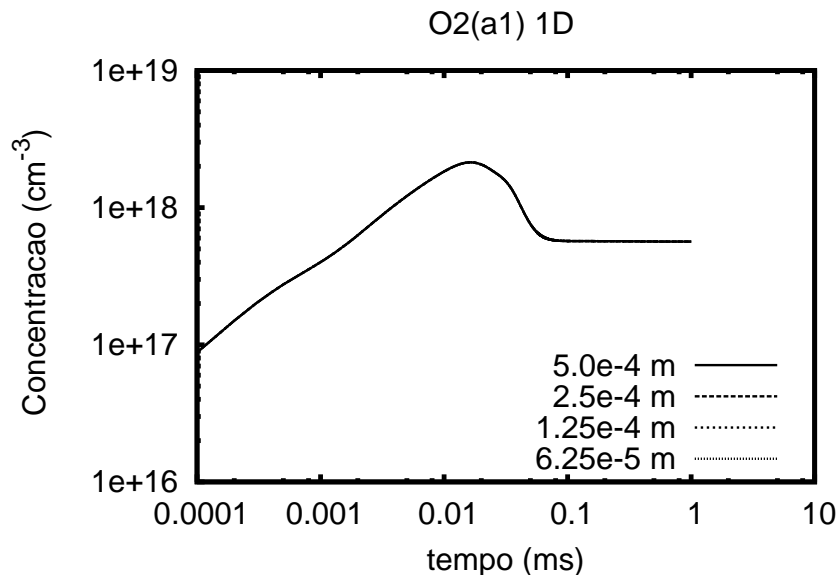


Figura 5.4: $O_2(a1)$ em função do tempo para diferentes tamanhos de malha Δx , ponto $i = 1$

Tamanhos diferentes de malha foram analisados, utilizou-se a malha com 65 nós ($\Delta x = 6.25 \times 10^{-5} m$) como referência, e a forma com que o erro para a temperatura foi

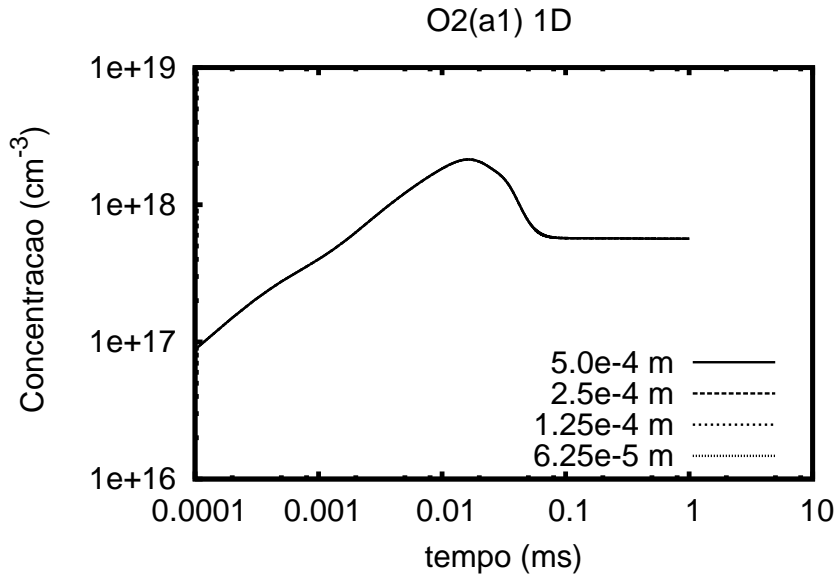


Figura 5.5: $O_2(a1)$ em função do tempo para diferentes tamanhos de malha Δx , ponto $i = \frac{n+1}{2}$

computado é mostrado abaixo:

$$E_T = \sqrt{\sum_t \sum_i \frac{(T_{ref_i}^t - T_i^t)^2}{(T_{ref_i}^t)^2}} \quad (5.1)$$

Para as espécies também foi computado o erro, como a seguir:

$$E_e = \sum_e \sqrt{\sum_t \sum_i \frac{(N_{ref_{e,i}}^t - N_{e,i}^t)^2}{(N_{ref_{e,i}}^t)^2}} \quad (5.2)$$

Tem-se para as equações (5.1) e (5.2):

1. E_T Erro relativo da temperatura
2. t Discretização temporal
3. i Discretização espacial
4. $T_{ref_i}^t$ Temperatura de referência no i -ésimo ponto espacial e t -ésimo passo de tempo
5. T_i^t Temperatura do i -ésimo ponto espacial e t -ésimo passo de tempo
6. E_e Erro total relativo a densidade das espécies
7. e numero de espécies

8. $N_{ref_{e,i}}^t$ Densidade de referência da e-ésima espécie no i-ésimo ponto e t-ésimo passo de tempo
9. $N_{e,i}^t$ Densidade da e-ésima espécie no i-ésimo ponto e t-ésimo passo de tempo

Os erros calculados e as respectivas discretizações do domínio são mostrados na tabela (5.1).

Tabela 5.1: Número de nós e os respectivos erros relativos

| N | E_T | E_e |
|----|--------|-------|
| 9 | 0.0375 | 5.034 |
| 17 | 0.0256 | 3.118 |
| 33 | 0.0109 | 1.430 |
| 65 | - | - |

Através do experimento unidimensional, conseguiu-se mostrar que a estratégia de separação do domínio em região de descarga e externa sugere que o experimento é convergente no domínio unidimensional. A metodologia desenvolvida para a simulação bidimensional e utilizada em simulação unidimensional mostrou-se satisfatória, embora represente geometricamente muito pouco da região de descarga. Na próxima sessão, em um domínio bidimensional a região de descarga estará inteiramente contida no domínio, e as análises a serem feitas serão mais aprofundadas.

5.2 Experimento 2D

Nesta sessão será apresentado o modo com que a simulação bidimensional foi realizada, juntamente com a discretização do domínio, passos de tempo e o modelo da região de descarga. Este estudo foi dividido em duas partes referentes ao regime de trabalho da descarga eletrônica (Oliveira *et al.*, 2012). Os experimentos foram realizados em mistura de $N_2 - O_2$ (Flitti e Pancheshnyi, 2009) e em mistura de ar/metano. A forma que o domínio foi dividido é mostrada na figura (5.6).

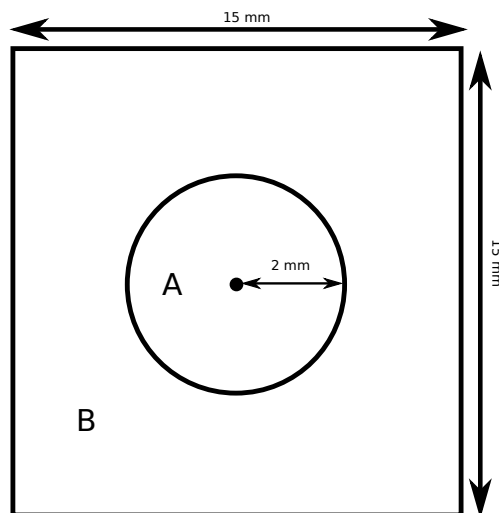


Figura 5.6: Divisão do domínio: região exterior a descarga (região B) e a região de descarga (região A)

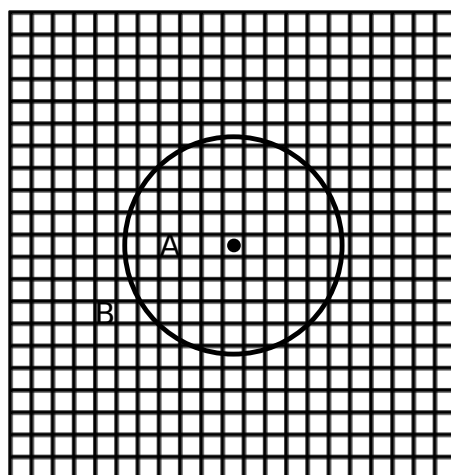


Figura 5.7: Domínio discretizado: região exterior a descarga (região B) e a região de descarga (região A)

Tem-se também na figura (5.7) a forma com que o domínio foi discretizado. As especificações do experimento são mostradas abaixo:

1. tempo de simulação $10^{-2}s$
2. $\Delta t = 10^{-6}s$
3. Tamanho do domínio $15mm \times 15mm$
4. Número de discretizações do domínio 61×61
5. 53 espécies
6. $\nabla \rho_n \cdot \vec{n} = 0$ e $\nabla T \cdot \vec{n} = 0$

5.2.1 Regime de trabalho 10%

Para esta simulação, foi reportado o resultado da variação da temperatura na malha, e a variação de algumas espécies em pontos pré-determinados, e foram analisados perfis de temperatura na malha em diferentes momentos da simulação. Os pontos pré-estabelecidos para análise na simulação são: (i) o centro a descarga eletrônica, que coincide com o centro da malha, (ii) ponto adjacente ao ponto central $P(i_c, j_c + 1)$, com i_c e j_c sendo as coordenadas do ponto central da malha, (iii) os outros pontos são o da borda da descarga eletrônica, o imediatamente anterior e posterior a este, denotados por $P(i_b, j_b), P(i_b, j_b - 1)$ e $P(i_b, j_b + 1)$, sendo i_b e j_b as coordenadas da borda da descarga eletrônica.

Na Figura 5.8 é mostrada a distribuição dos pontos nos quais é feita a análise explicitada acima. Na Figura 5.9 é mostrada a variação da temperatura nos cinco pontos citados acima.

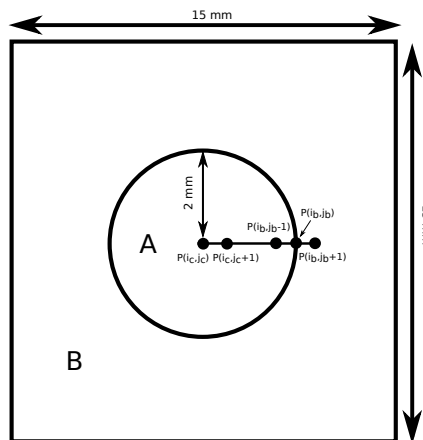


Figura 5.8: Esquema para escolha dos pontos a serem analisados

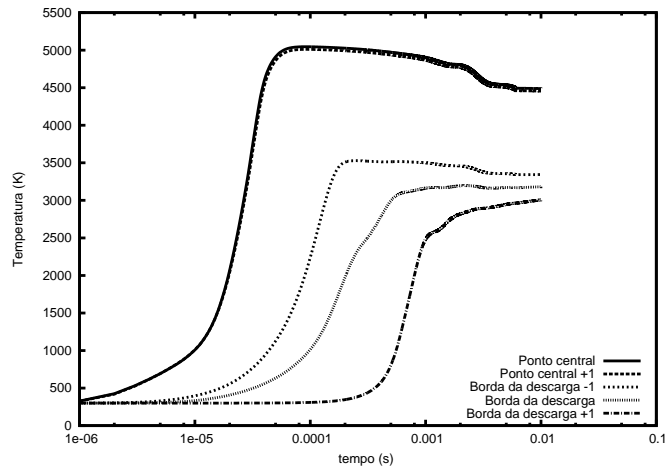


Figura 5.9: Variação temporal da temperatura para diferentes pontos da malha

Os perfis de temperatura da malha para este experimento em diferentes tempos, também foram analisados e os resultados são mostrados nas Figuras 5.10, 5.11, 5.12, 5.13 e 5.14.

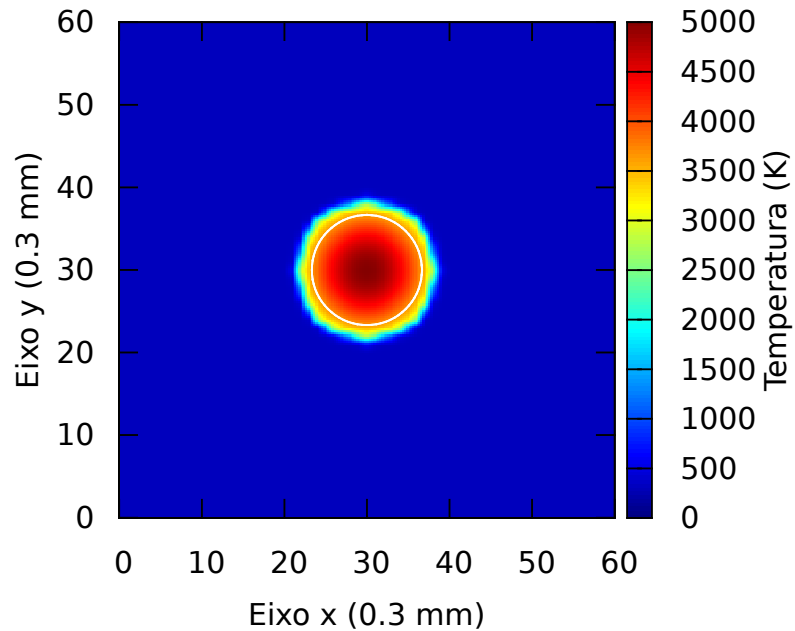


Figura 5.10: Distribuição de temperatura na malha ($t=4.01e^{-4}s$)

A separação nas figuras de perfil de temperatura na malha representada pela circunferência, segue a continuidade da marcação da região de descarga na malha utilizada em figuras esquemáticas anteriores. Isso corresponde, portanto, à parte interior da

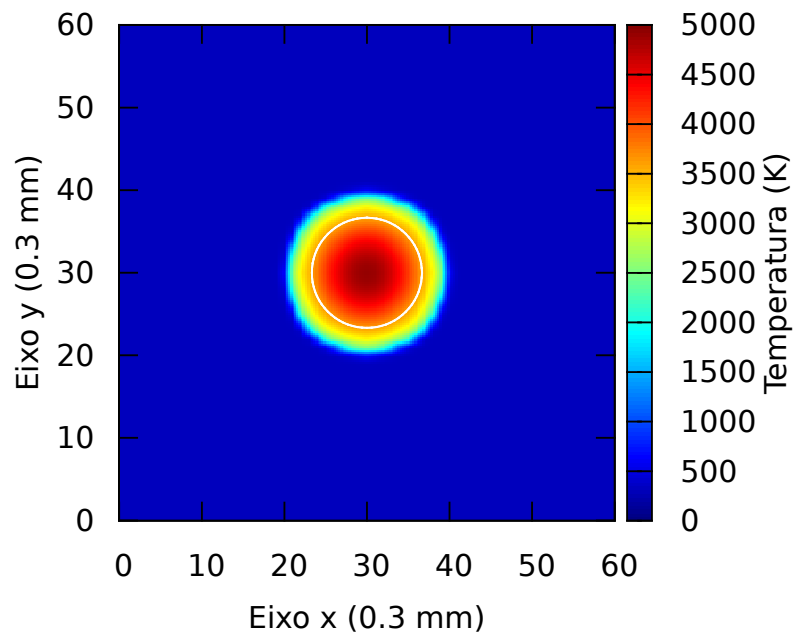


Figura 5.11: Distribuição de temperatura na malha ($t=1.0e^{-3}s$)

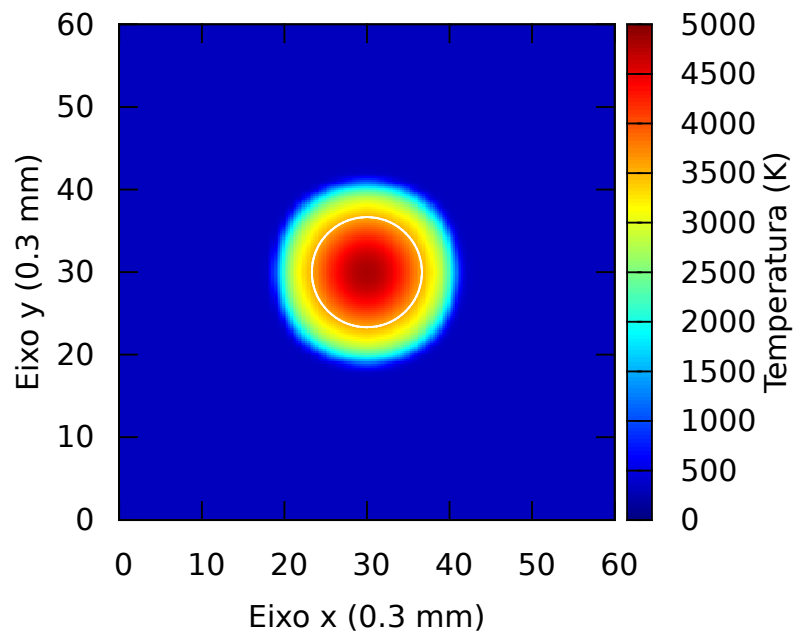


Figura 5.12: Distribuição de temperatura na malha ($t=2.0e^{-3}s$)

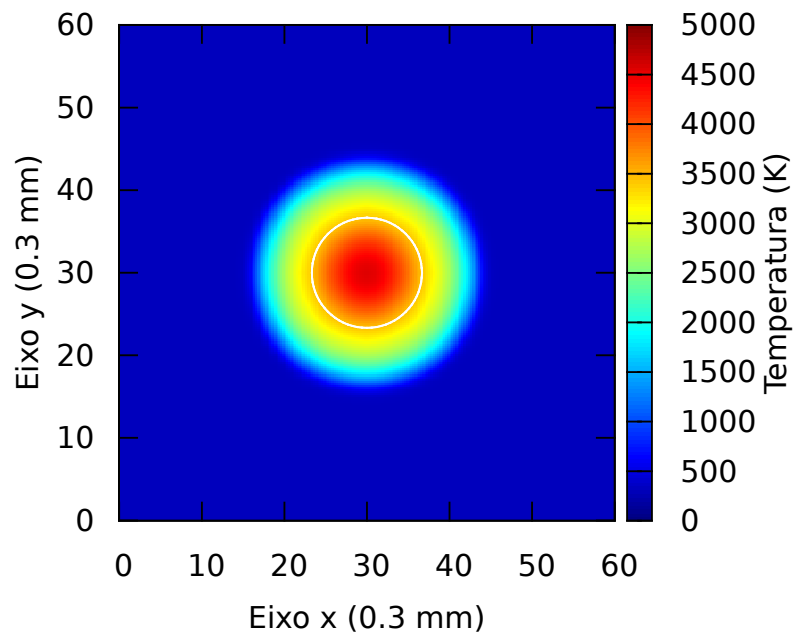


Figura 5.13: Distribuição de temperatura na malha ($t=5.0e^{-3}s$)

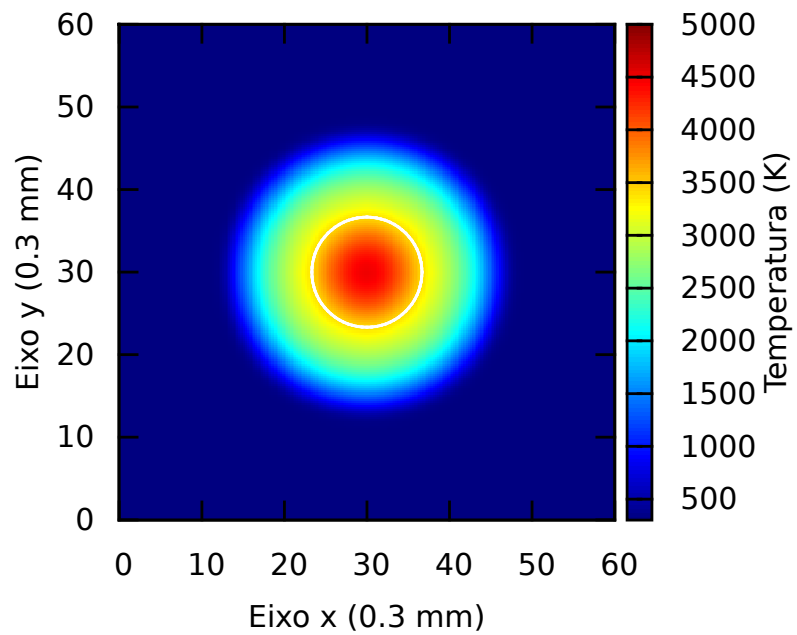


Figura 5.14: Distribuição de temperatura na malha ($t=1.0e^{-2}s$)

circunferência, região de descarga e parte exterior à região externa a descarga. É mostrado também nas figuras o perfil de temperatura mantendo-se um dos valores da dimensão espacial fixo, isto é fazendo um corte no domínio bidimensional.

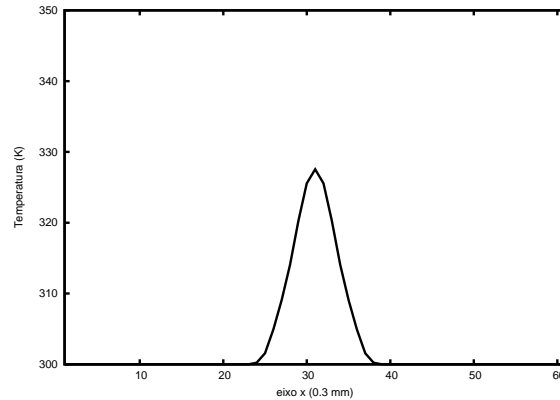


Figura 5.15: Distribuição de temperatura na malha ($y=7.5\text{mm}$ $t=4.01e^{-4}\text{s}$)

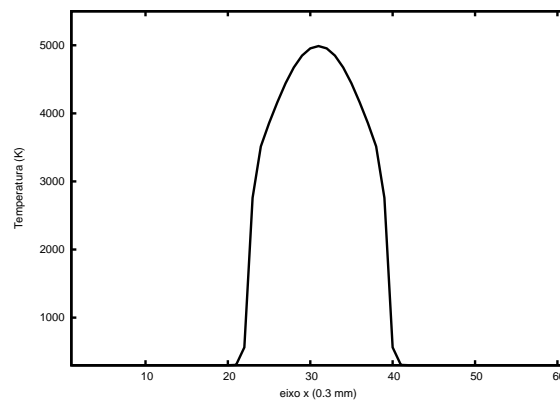


Figura 5.16: Distribuição de temperatura na malha ($y=7.5\text{mm}$ $t=4.01e^{-3}\text{s}$)

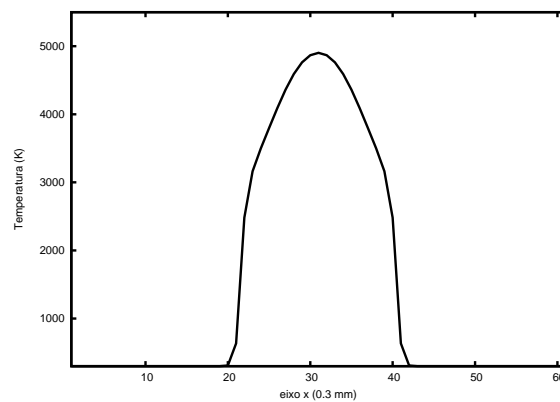


Figura 5.17: Distribuição de temperatura na malha ($y=7.5\text{mm}$ $t=1.0e^{-3}\text{s}$)

Uma discussão interessante que também pode ser feita, é a respeito da temperatura vibracional do N_2 e O_2 , no final da simulação. Será mostrado na Figura 5.19, a distribuição

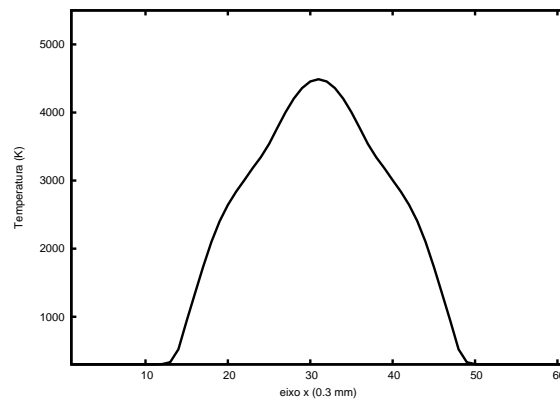


Figura 5.18: Distribuição de temperatura na malha ($y=7.5\text{mm}$ $t=1.0e^{-2}s$)

das populações do N_2 vibracionalmente excitado. É importante ressaltar que visivelmente esta distribuição de espécies não está em equilíbrio, ou seja, o tempo de relaxação destas espécies ainda não foi alcançado.

Por outro lado, a distribuição vibracional do O_2 , que é mostrado na Figura 5.20, aparenta visualmente estar mais próxima de algum equilíbrio. Para a distribuição do O_2 , foi calculada sua temperatura vibracional, da mesma maneira que foi procedido na equação (2.41), e este ajuste é mostrado na Figura 5.21. O valor da temperatura obtida neste ajuste, que é de 4528 K , enquanto a temperatura do gás é de 4566 K , e este fato sugere que as populações vibracionais do O_2 realmente estão em equilíbrio.

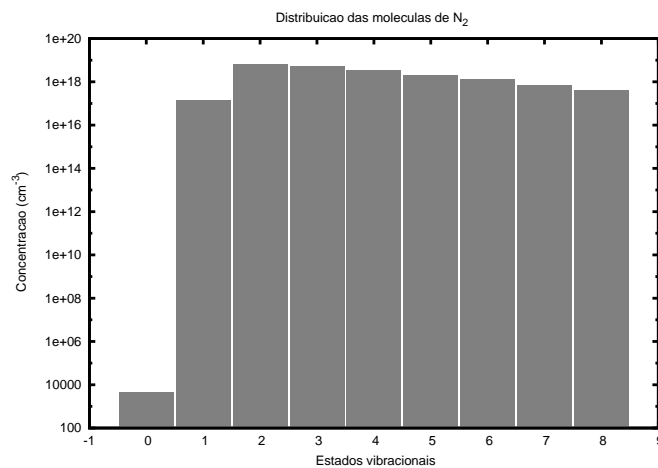


Figura 5.19: Distribuição dos estados vibracionais do N_2 ($t=1.0e^{-2}s$)

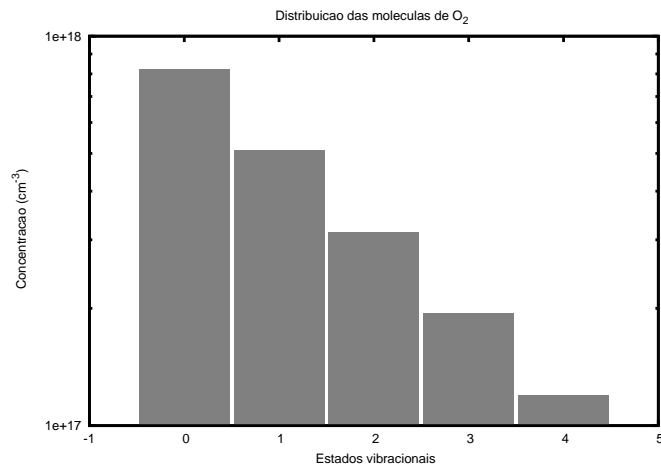


Figura 5.20: Distribuição dos estados vibracionais do O₂ ($t=1.0e^{-2}s$)

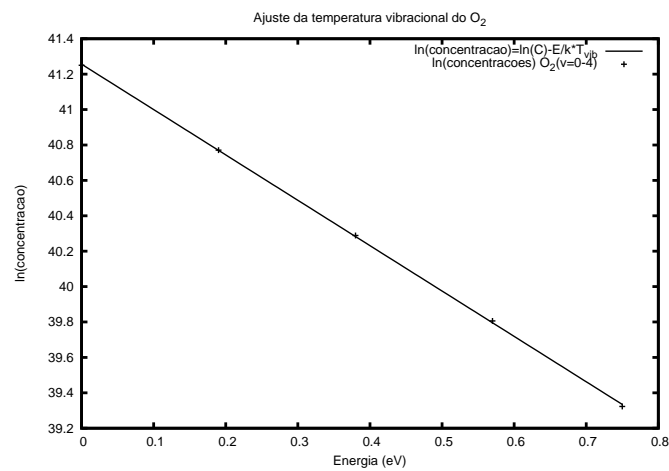


Figura 5.21: Ajuste da temperatura vibracional do O₂ ($t=1.0e^{-2}s$)

5.2.2 Metano regime de trabalho 10%

Nesta sessão será reportado os resultados encontrados no experimento utilizando uma mistura de ar e metano. Primeiramente deve ser determinada a porcentagem de metano que será dado como condição inicial do problema. Tem-se na reação química (5.3) a quantidade correta de ar para reagir com o metano e para que não aconteça de moléculas de metano ficar sem reagir com o as moléculas de ar presentes na mistura. Esta relação é conhecida como relação ar/combustível estequiométrica.



A proporção ar/combustível neste caso é dada por:

$$\left(\frac{ar}{metano}\right)_{ST} = \frac{2(1 + 3.76)}{1} = \frac{9.52}{1} = 9.52 \quad (5.4)$$

Utilizamos uma proporção de ar/metano maior do que a estabelecida acima, e utilizou-se para este experimento uma proporção de cinco moléculas de ar para duas moléculas de metano. Portanto, a equivalência ar/metano atual ficou estabelecida como:

$$\left(\frac{ar}{metano}\right)_{final} = \frac{\left(\frac{ar}{metano}\right)_{ST}}{\left(\frac{ar}{metano}\right)_{AT}} = \frac{9.52}{\left(\frac{5(1+3.76)}{2}\right)} = 0.8 \quad (5.5)$$

Definida a quantidade de metano a ser inserido inicialmente a mistura ($\approx 7.75\%$), utilizou-se a mesma metodologia descrita nas sessões anteriores e um regime de trabalho para a descarga de 10%. Na Figura 5.9 é mostrada a variação da temperatura nos cinco pontos citados acima.

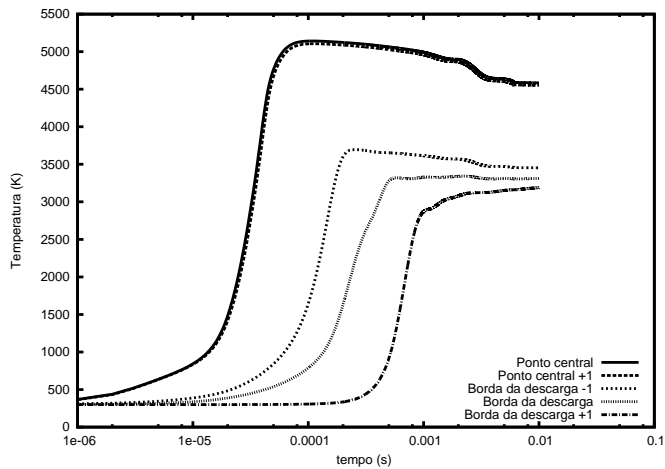


Figura 5.22: Variação temporal da temperatura para diferentes pontos da malha

Os perfis de temperatura da malha para este experimento, com a presença de metano em diferentes tempos, também foram analisados e os resultados são mostrados nas Figuras 5.23, 5.24, 5.25, 5.26 e 5.27.

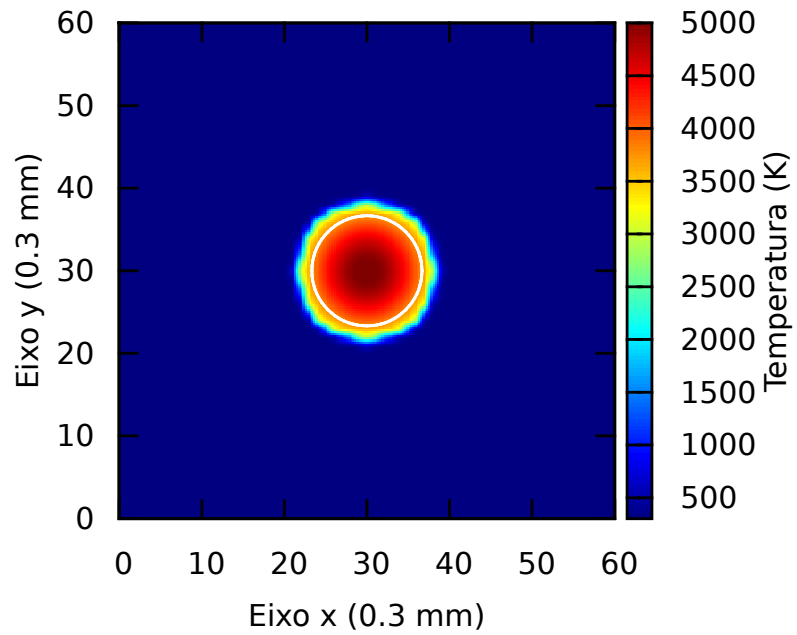


Figura 5.23: Distribuição de temperatura na malha ($t=4.01e^{-4}s$)

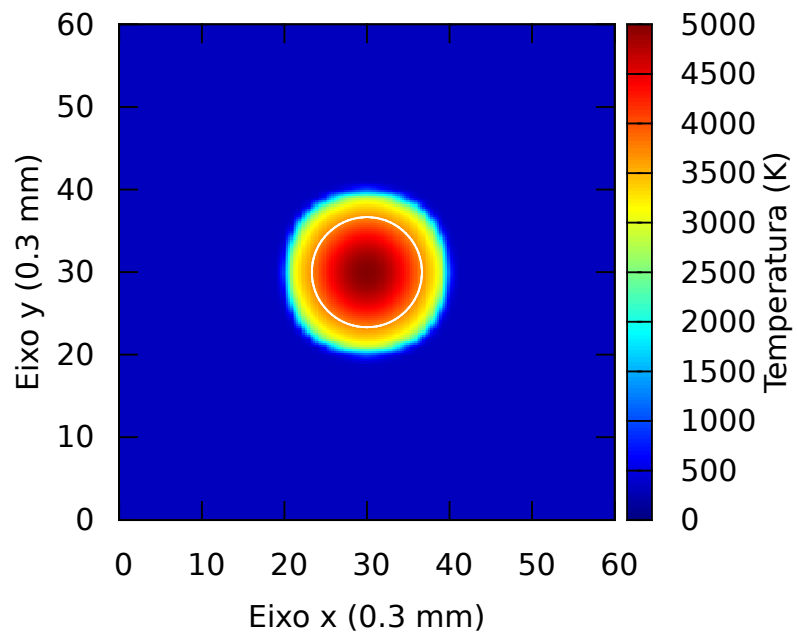


Figura 5.24: Distribuição de temperatura na malha ($t=1.0e^{-3}s$)

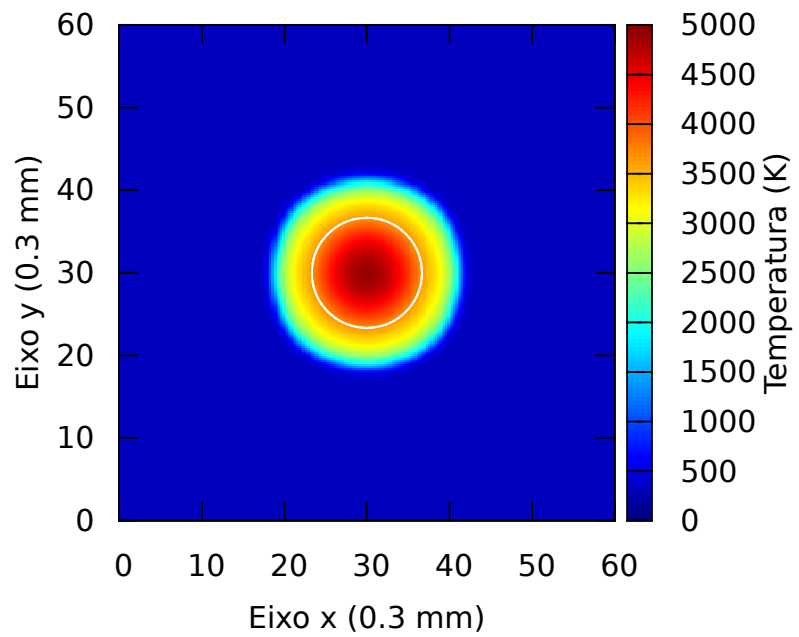


Figura 5.25: Distribuição de temperatura na malha ($t=2.0e^{-3}s$)

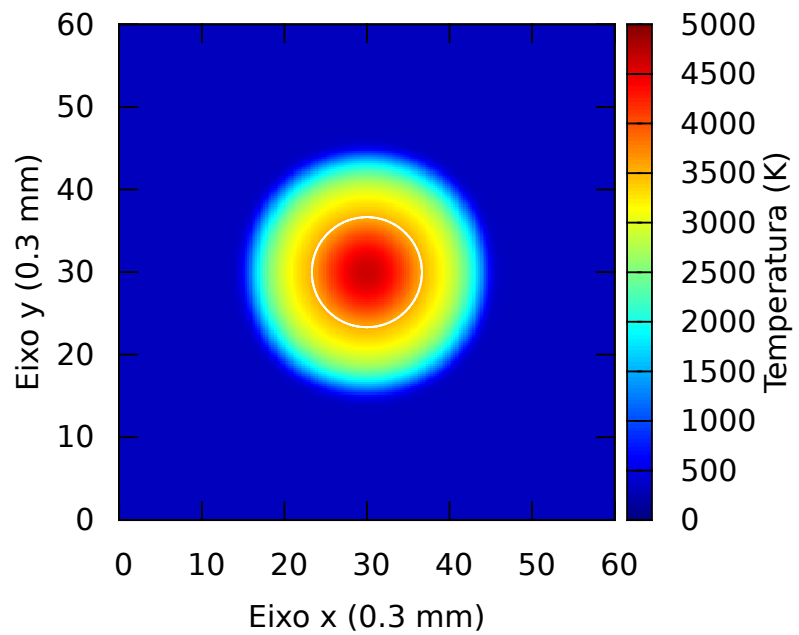


Figura 5.26: Distribuição de temperatura na malha ($t=5.0e^{-3}s$)

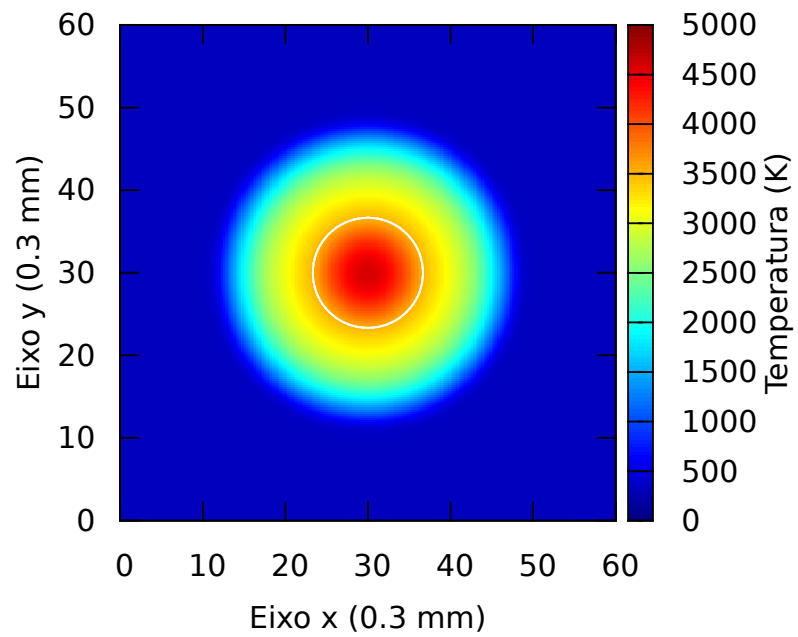


Figura 5.27: Distribuição de temperatura na malha ($t=1.0e^{-2}s$)

Por fim serão mostrados nas Figuras 5.28, 5.29, 5.30, 5.31 e 5.32, a variação temporal do metano, nos pontos explicitados na sessão anterior.

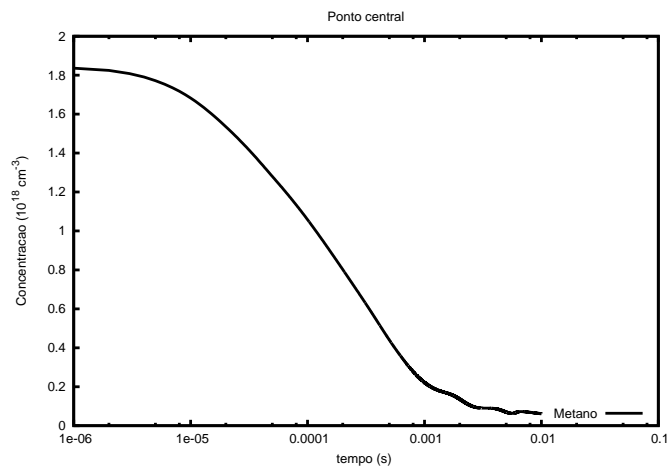


Figura 5.28: Variação temporal da espécie CH_4 no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

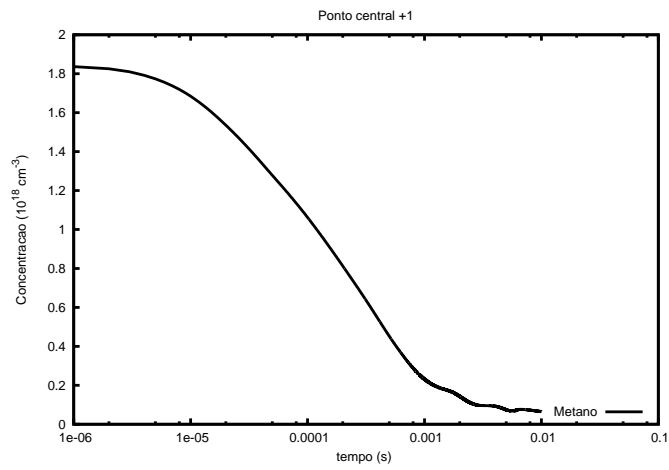


Figura 5.29: Variação temporal da espécie CH_4 ($P(i_c, j_c + 1)$)

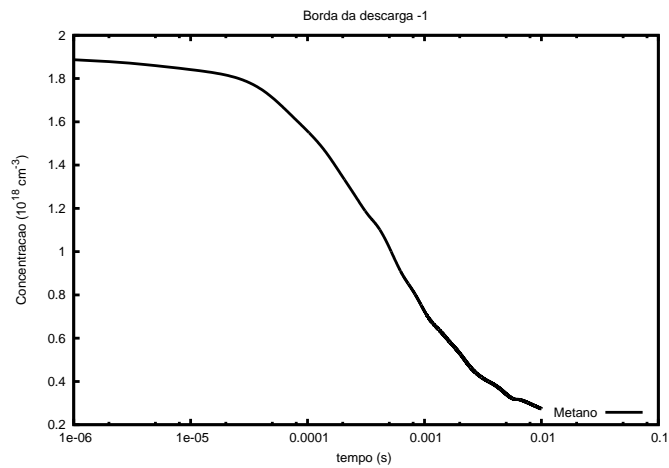


Figura 5.30: Variação temporal da espécie CH_4 ($P(i_b, j_b - 1)$)

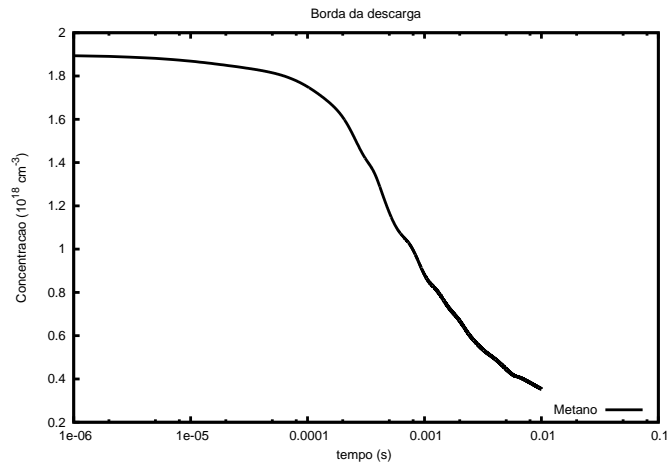


Figura 5.31: Variação temporal da espécie CH_4 ($P(i_b, j_b)$)

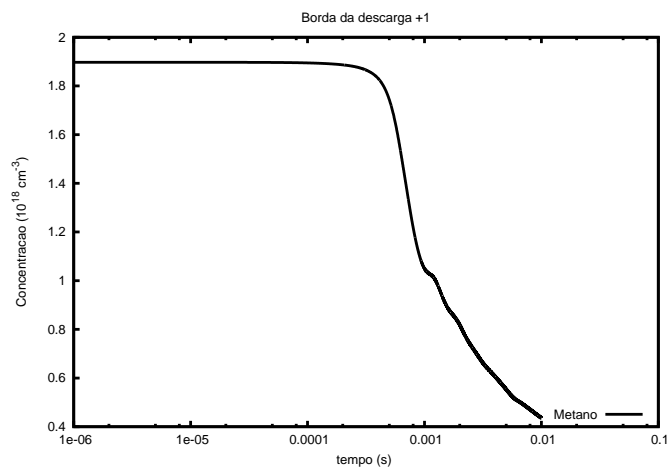


Figura 5.32: Variação temporal da espécie CH_4 ($P(i_b, j_b + 1)$)

6 CONCLUSÕES

Os objetivos traçados na introdução deste estudo foram de maneira geral alcançados. Conseguiu-se através das hipóteses obter um modelo para investigar a distribuição de temperatura no domínio, e também o de obter as concentrações de diversas espécies que compõem o plasma de baixas temperaturas, neste mesmo domínio.

Para obter a resolução do modelo proposto, alguns desafios se apresentaram neste estudo como, por exemplo, a resolução dos termos fonte em ambas equações diferenciais parciais. Os termos fonte se apresentaram como empecilho numérico para a resolução do modelo proposto, embora a utilização de uma estratégia numérica tenha tornado a resolução destes termos mais simples com a utilização de *solvers* numéricos. Após a obtenção do modo de resolução do modelo matemático, fez-se necessário uma estratégia computacional para a aceleração da obtenção dos resultados, e uma plataforma de computação de alto desempenho foi escolhida para paralelizar o algoritmo numérico de resolução do modelo matemático. A partir dessa estratégia, conseguiu-se o objetivo de obter mais rapidamente os resultados da simulação.

Este trabalho tem como um dos seus maiores ganhos a demonstração de que a transferência de energia local através das colisões de elétrons com espécies diversas da mistura gasosa, e posteriormente a transferência desta energia através de condução no domínio, é uma alternativa viável para a análise da distribuição de energia num domínio sujeito a descargas eletrônicas. De modo análogo, o surgimento de espécies excitadas localmente na região de descarga, e posteriormente a difusão destas espécies na malha, também é uma ferramenta viável para a análise da distribuição de diversas espécies da mistura gasosa, em um domínio sujeito a descargas eletrônicas.

Uma das aplicações mais importantes que foram demonstradas neste estudo é o uso desta metodologia para análise de misturas gasosas contendo combustíveis, como foi executado para o caso do metano. Outra descoberta importante foi a utilização de dados experimentais de descargas eletrônicas para modelar a região de descarga, e promover uma configuração similar a encontrada no processo de ignição nas velas de automóveis.

Referências Bibliográficas

- Aleksandrov, N., Kindysheva, S., Kukaev, E., Starikovskaya, S., Starikovskii, A. Y., 2009. Simulation of the ignition of a methane-air mixture by a high-voltage nanosecond discharge. *Plasma physics reports* 35 (10), 867–882.
- Anil, W. D., 2012. *Analytic Combustion - With Thermodynamics, Chemical Kinetics and Mass Transfer*. Cambridge University Press.
- Arfken, G. B., Weber, H. J., 2005. *Mathematical Methods For Physicists International Student Edition*. Academic press.
- Calmon, F., 2012. Novo tipo de vela promete reduzir consumo do motor a gasolina e zerar vantagem do diesel. *Publicação Eletrônica* - <http://carros.uol.com.br/noticias/redacao/2012/04/06/novo-tipo-de-vela-promete-reduzir-consumo-do-motor-a-gasolina-e-zerar-vantagem-do-diesel.htm>. Último acesso em 11 de janeiro de 2015.
- Capitelli, M., Ferreira, C. M., Osipov, A. I., Gordiets, B. F., 2000. *Plasma kinetics in atmospheric gases*. Springer.
- Carnahan, B., Luther, H. A., Wilkes, J. O., 1969. *Applied numerical methods*. Vol. 1. Wiley New York.
- Cengel, Y. A., Boles, M. A., 2006. *Thermodynamics: An Engineering Approach*. McGraw-Hill.
- Flitti, A., Pancheshnyi, S., 2009. Gas heating in fast pulsed discharges in N₂-O₂ mixtures. *The European Physical Journal Applied Physics* 45 (02), 21001.
- Freire, V., 2010. O avanço da Computação Paralela. *Publicação Eletrônica* - <http://www.dsc.ufcg.edu.br/pet/jornal/fevereiro2010/materias/carreira.html>.

- Hagelaar, G., Pitchford, L., 2005. Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. *Plasma Sources Science and Technology* 14 (4), 722.
- Heath, M. T., 2001. *Scientific computing*. McGraw-Hill.
- Hindmarsh, A. C., 2002. Serial Fortran solvers for ODE initial value problems. URL: <http://www.llnl.gov/CASC/odepack> [cited October 18, 2005].
- Hong, C.-P., 2010. *Computer modelling of heat and fluid flow in materials processing*. CRC Press.
- Incropera, F. P., 2011. *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons.
- Jordán, K., 1965. *Calculus of finite differences*. American Mathematical Soc.
- Kittel, C., Kroemer, H., 1980. *Thermal physics*. Macmillan.
- Ladics, T., 2012. Application of operator splitting to solve reaction-diffusion equations. *Proc. 9th Coll. QTDE* (9), 1–20.
- Leite, R. C. d. C., Leal, M. R. L., 2007. O biocombustível no Brasil. *Novos estudos-CEBRAP* (78), 15–21.
- Mandl, F., 2008. *Statistical Physics*. John Wiley & Sons.
- Morgan, L., 2003. Kinema Research & Software. LLC <http://www.kinema.com/signalib.dat>.
- Nagaraja, S., Yang, V., Adamovich, I., 2013. Multi-scale modelling of pulsed nanosecond dielectric barrier plasma discharges in plane-to-plane geometry. *Journal of Physics D: Applied Physics* 46 (15), 155205.
- Oliveira, C., Reis Jr, J., Souza-Correa, J., Dal Pino Jr, A., Amorim, J., 2012. Optical and electrical diagnostics of a spark-plug discharge in air. *Journal of Physics D: Applied Physics* 45 (25), 255201.
- Pacheco, P., 2011. *An introduction to parallel programming*. Elsevier.
- Pancheshnyi, S., Eismann, B., Hagelaar, G., Pitchford, L., 2008. ZDPlasKin: a new tool for plasmachemical simulations. *Bulletin of the American Physical Society* 53.

- Poinsot, T., Veynante, D., 2005. Theoretical and numerical combustion. Edwards. Inc., Philadelphia.
- Reddy, J. N., Gartling, D. K., 2010. The finite element method in heat transfer and fluid dynamics. CRC press.
- Reis, R. F., 2014. Simulações Numéricas 3D em Ambiente Paralelo de Hipertermia. Mestrado, Programa de Pós-graduação em Modelagem Computacional UFJF.
- Soustelle, M., 2013. An introduction to chemical kinetics. John Wiley & Sons.
- Wanner, G., Hairer, E., 1991. Solving ordinary differential equations II. Vol. 1. Springer-Verlag, Berlin.

APÊNDICE A - Grandezas

utilizadas e suas respectivas unidades

| | |
|------------|---|
| ρ | Densidade ($kg \cdot m^{-3}$) |
| C_v | Calor específico a volume constante ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$) |
| u | Velocidade ($m \cdot s^{-1}$) |
| α | Numero de graus de liberdade (-) |
| n_p | Numero de partículas do sistema (-) |
| n_{mols} | Numero de mols do sistema (-) |
| n_{esp} | Numero de espécies da mistura (-) |
| k_b | Constante de <i>Boltzmann</i> ($J \cdot K^{-1}$) |
| R | Constante dos gases ($J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$) |
| T | Temperatura (K) |
| \vec{v} | Vetor velocidade ($m \cdot s^{-1}$) |
| e | Carga do elétron (C) |
| \vec{E} | Vetor campo elétrico ($N \cdot C^{-1}$) |
| E | Campo elétrico ($N \cdot C^{-1}$) |
| ∇_V | Gradiente de velocidade (s^{-1}) |
| $[N_e]$ | Concentração dos elétrons (cm^{-3}) |
| v_e | Velocidade dos elétrons ($m \cdot s^{-1}$) |
| T_e | Temperatura eletrônica (K) |
| γ | Coefficiente adiabático do gás (-) |
| N | Densidade total do gás (cm^{-3}) |
| T_{gas} | Temperatura do gás (K) |
| Q_i | Energia liberada na i-ésima reação química (eV) |
| $[N_i]$ | Concentração do i-ésimo componente do gás (cm^{-3}) |
| k | Constante de reação ($cm^{-3} \cdot s^{-1}$) |
| A | constante pré-exponencial ($cm^{-3} \cdot s^{-1}$) |
| E_a | Energia de ativação (J) |
| λ | Coefficiente de condutividade térmica ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) |

| | |
|-------|---|
| D | Coeficiente de difusão ($m^2 \cdot s^{-1}$) |
| N | Numero de mols ($-$) |
| P | Pressão ($N \cdot m^{-2}$) |
| V | Volume (m^3) |
| E_i | Energia de i-ésimo estado excitado (eV) |
| E_j | Energia do estado fundamental (eV) |

APÊNDICE B - Gráficos de evolução temporal das diferentes espécies de N_2 e O_2

Os gráficos mostrados aqui são referentes ao experimento bidimensional contendo uma mistura de $N_2 - O_2$ mostrada na sessão D. Para esta simulação reportou-se a variação da espécie $N_2(A3)$ para diferentes pontos da malha, esses gráficos são mostrados nas Figuras B.1, B.2, B.3, B.4 e B.5.

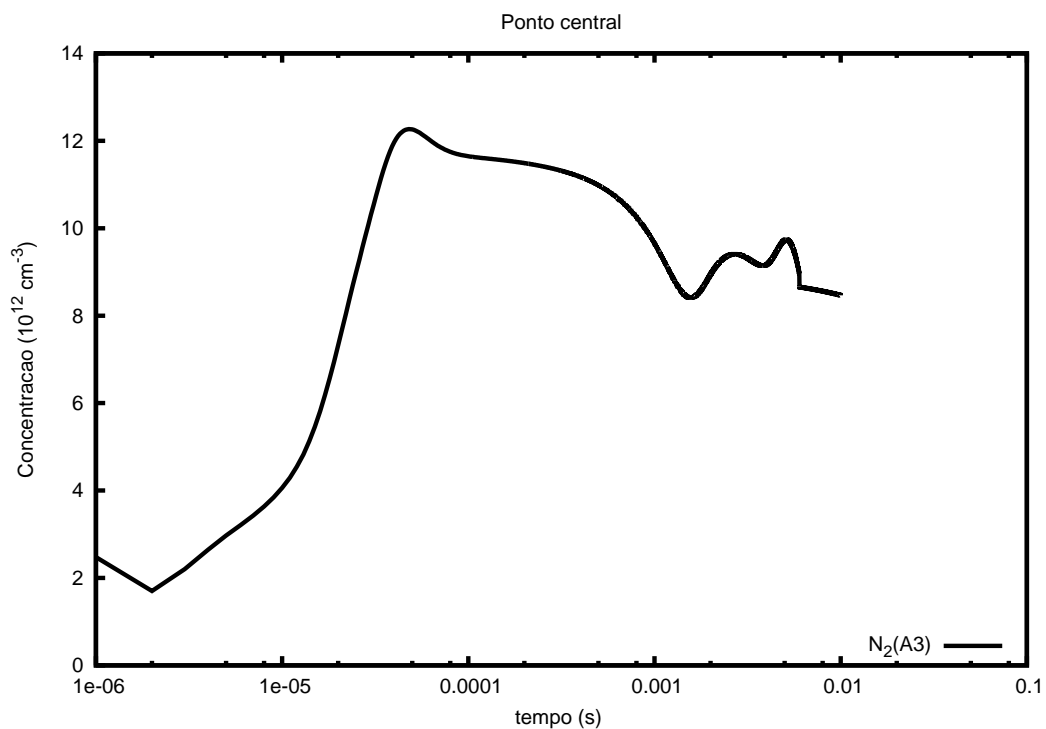


Figura B.1: Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

Semelhante ao que foi executado com a espécie $N_2(A3)$, analisamos a variação temporal para a espécie $N_2(B3)$ nos mesmos pontos citados. Os gráficos são mostrados nas Figuras B.6, B.7, B.8, B.9 e B.10.

Nas figuras B.11, B.12, B.13, B.14 e B.15, analisou-se a variação temporal para a espécie $N_2(C3)$ nos mesmos pontos já citados.

Analisou-se a variação temporal para a espécie O (oxigênio atômico) nos mesmos

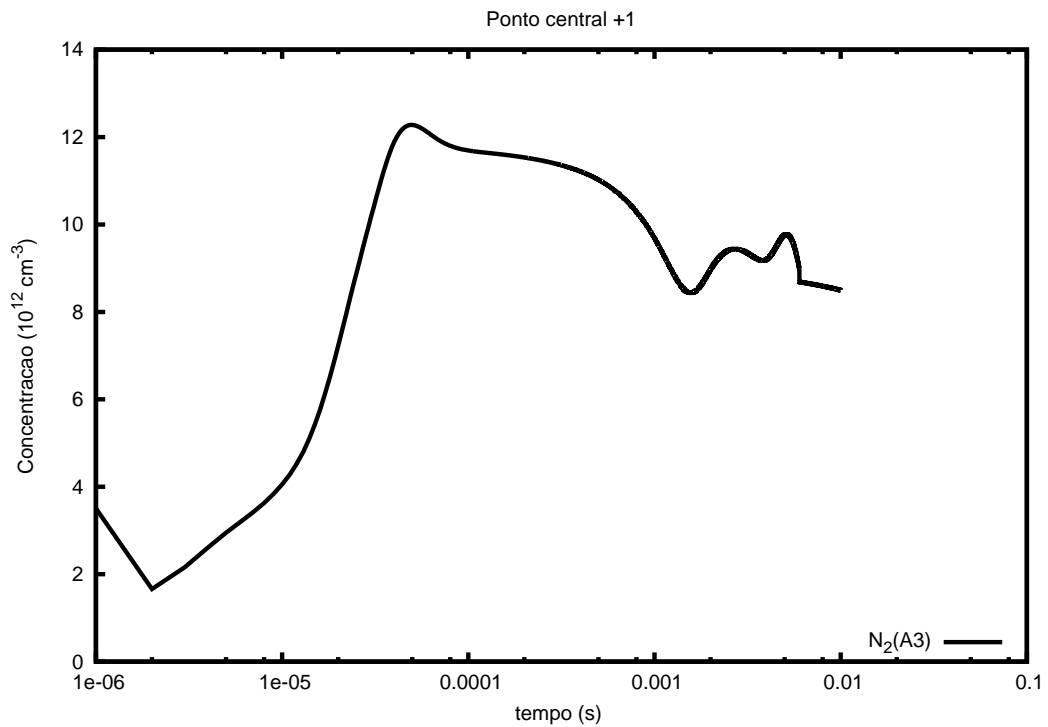


Figura B.2: Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

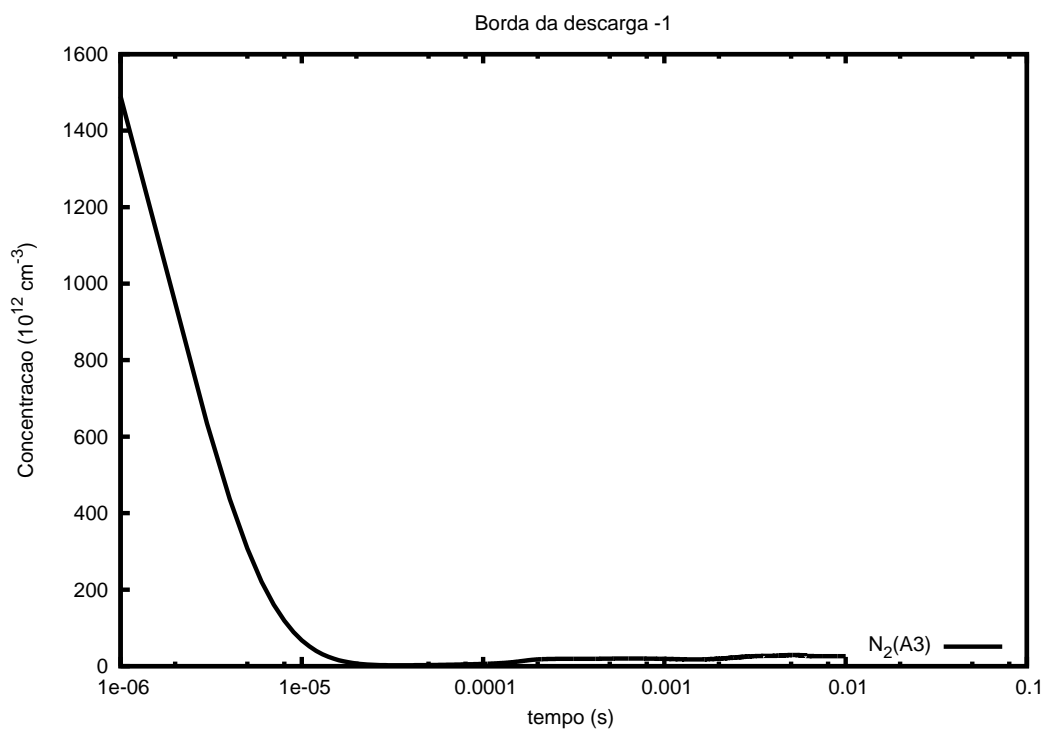


Figura B.3: Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

pontos citados, e os gráficos são mostrados nas figuras B.16, B.17, B.18, B.19 e B.20.

A variação temporal para a espécie $O_2(A1)$ foi analisada nos mesmos pontos citados, e os gráficos são mostrados nas figuras B.21, B.22, B.23, B.24 e B.25.

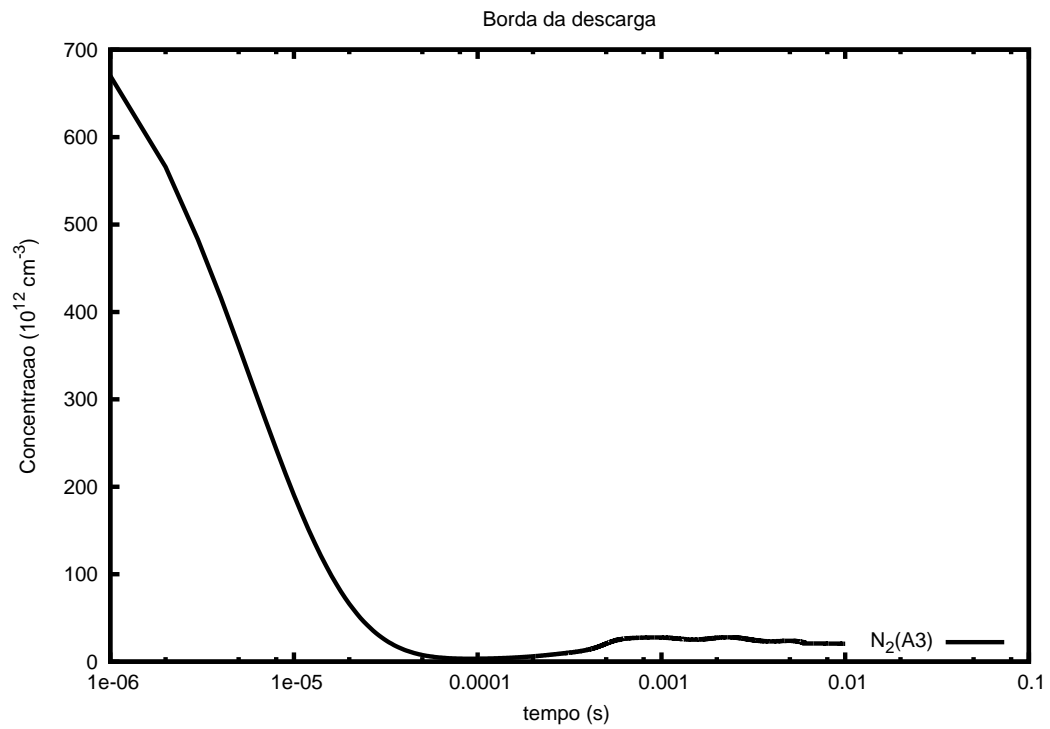


Figura B.4: Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_b, j_b)$)

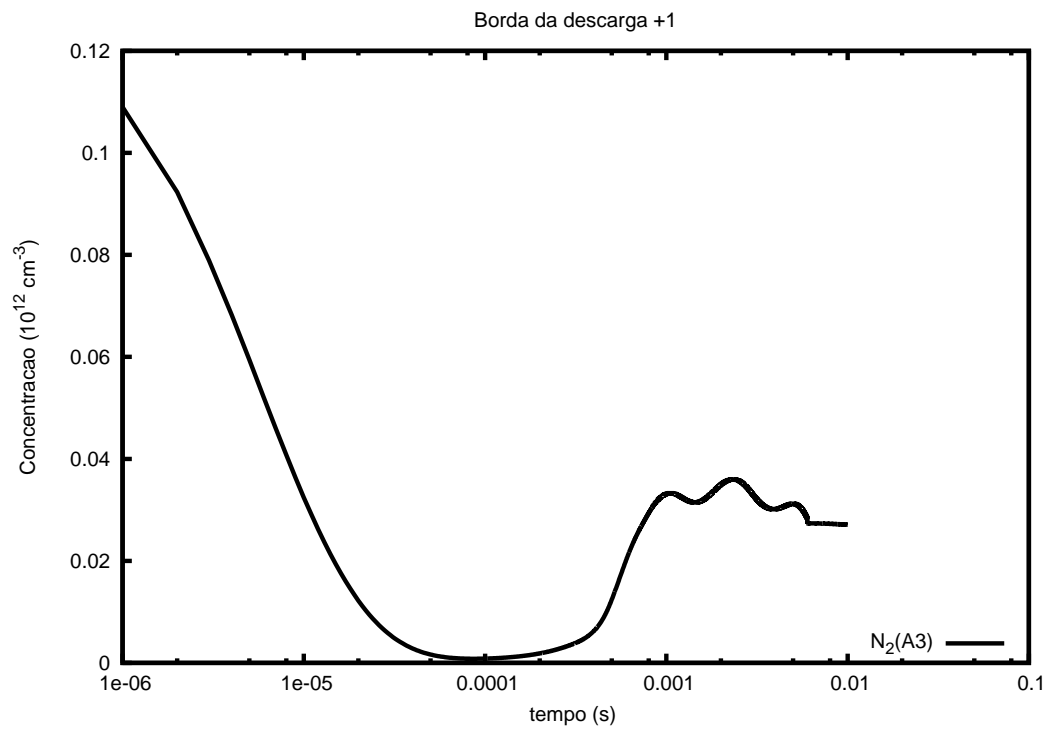


Figura B.5: Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

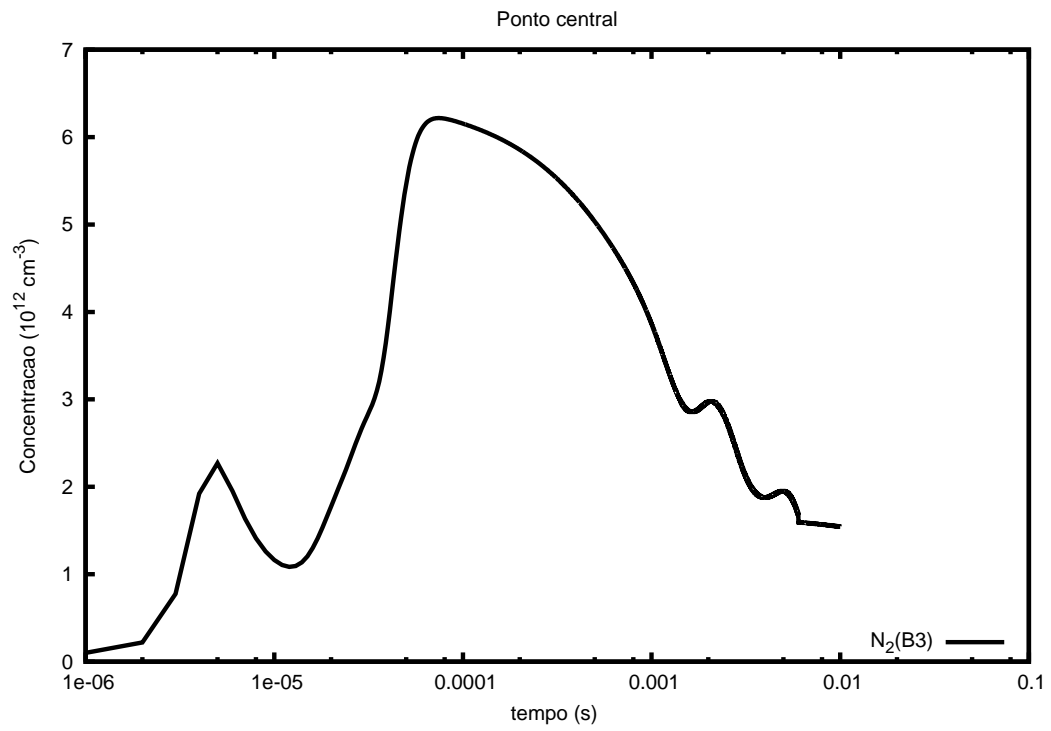


Figura B.6: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{B3})$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

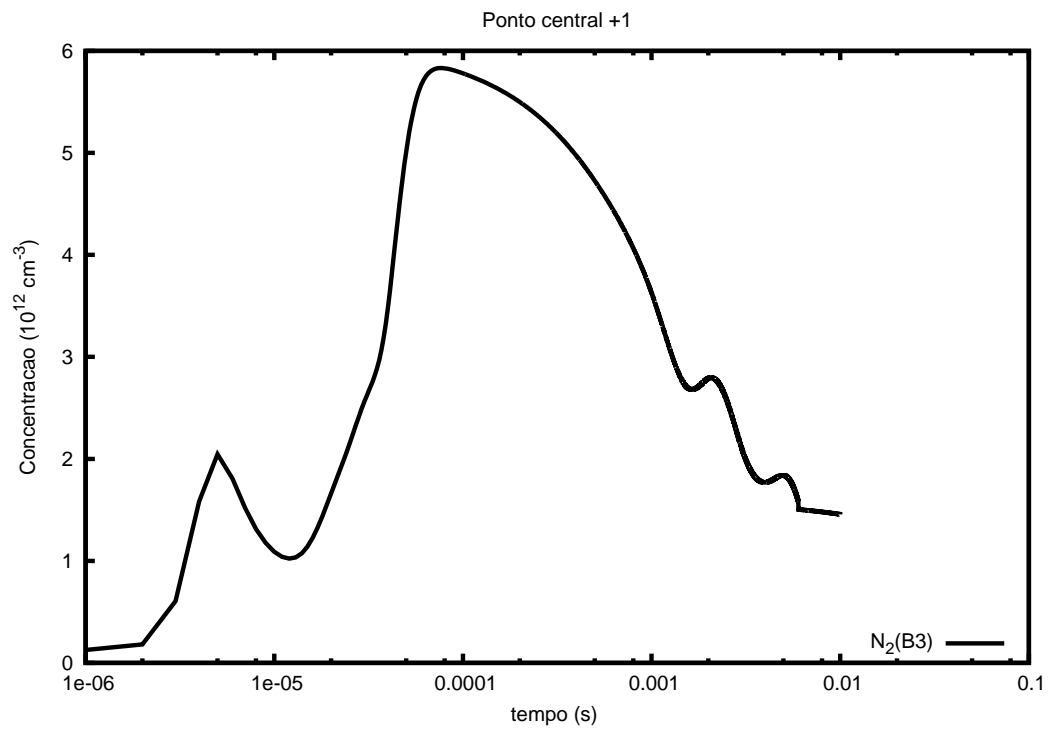


Figura B.7: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{B3})$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

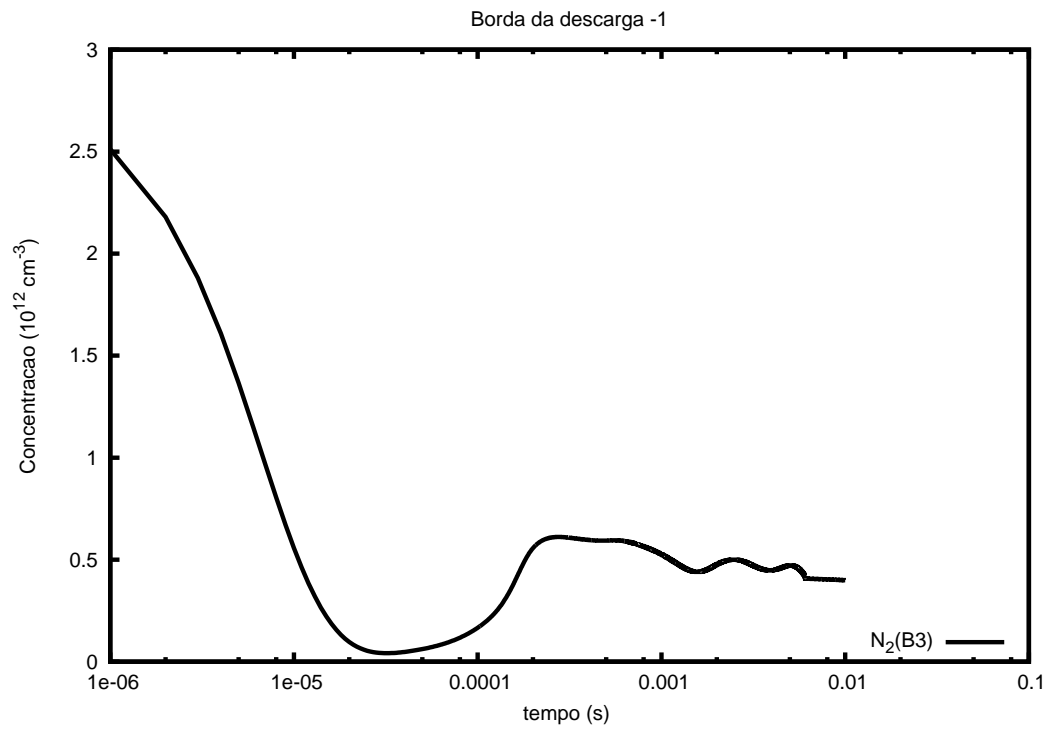


Figura B.8: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{B3})$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

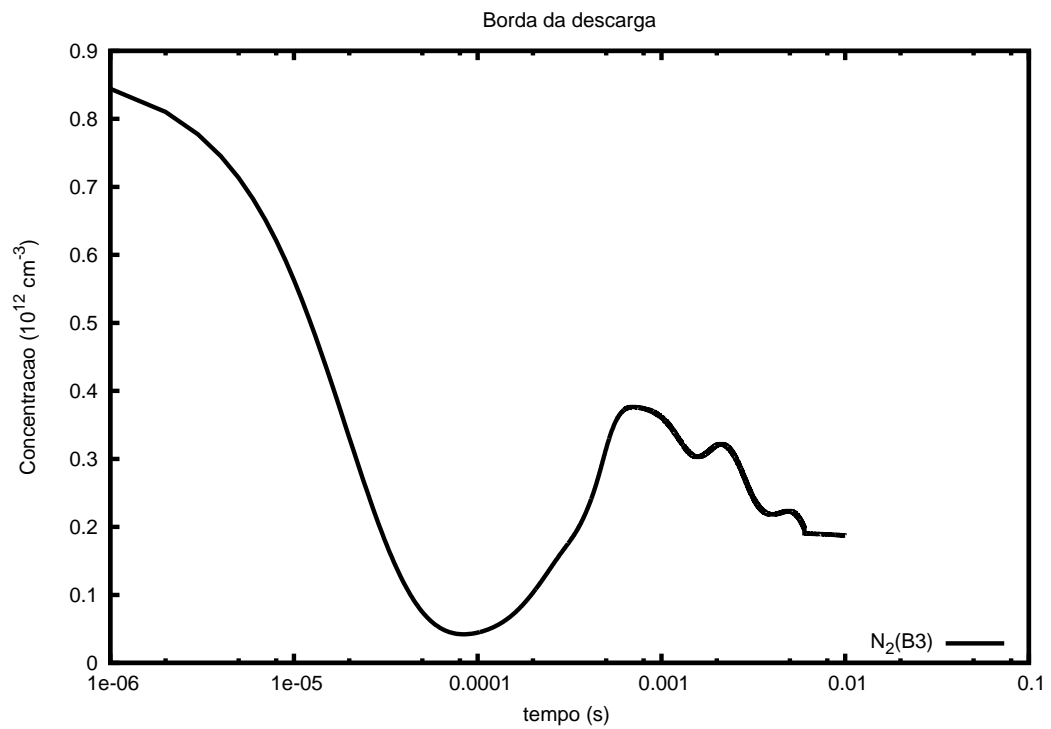


Figura B.9: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{B3})$ ($P(i_b, j_b)$)

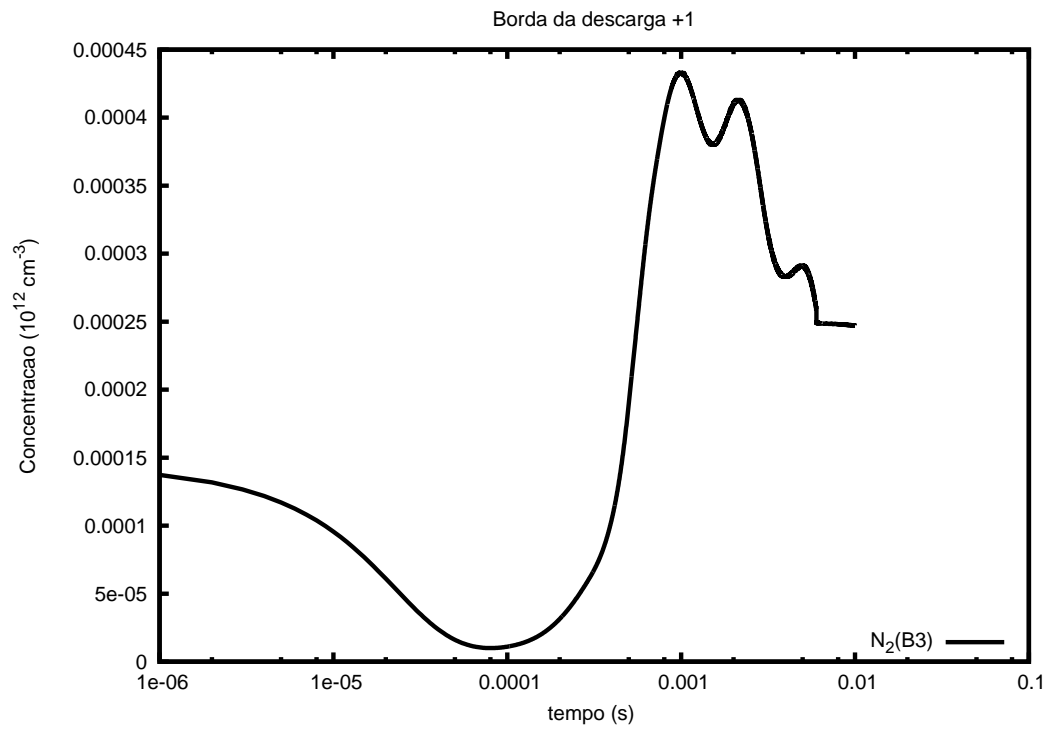


Figura B.10: Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

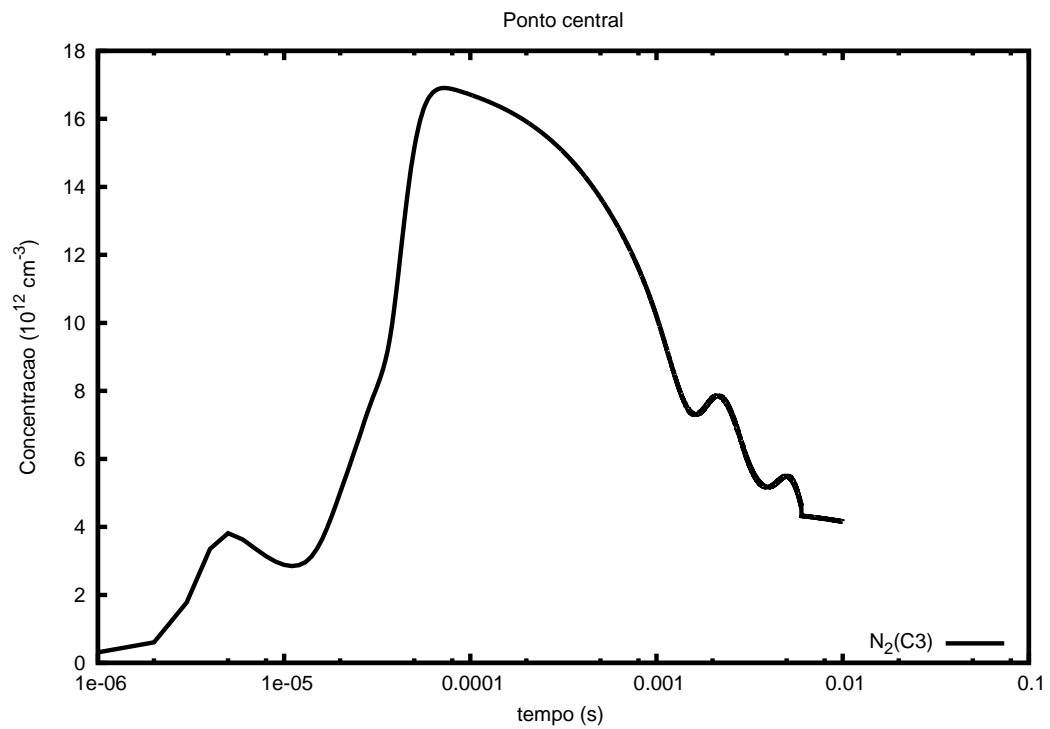


Figura B.11: Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

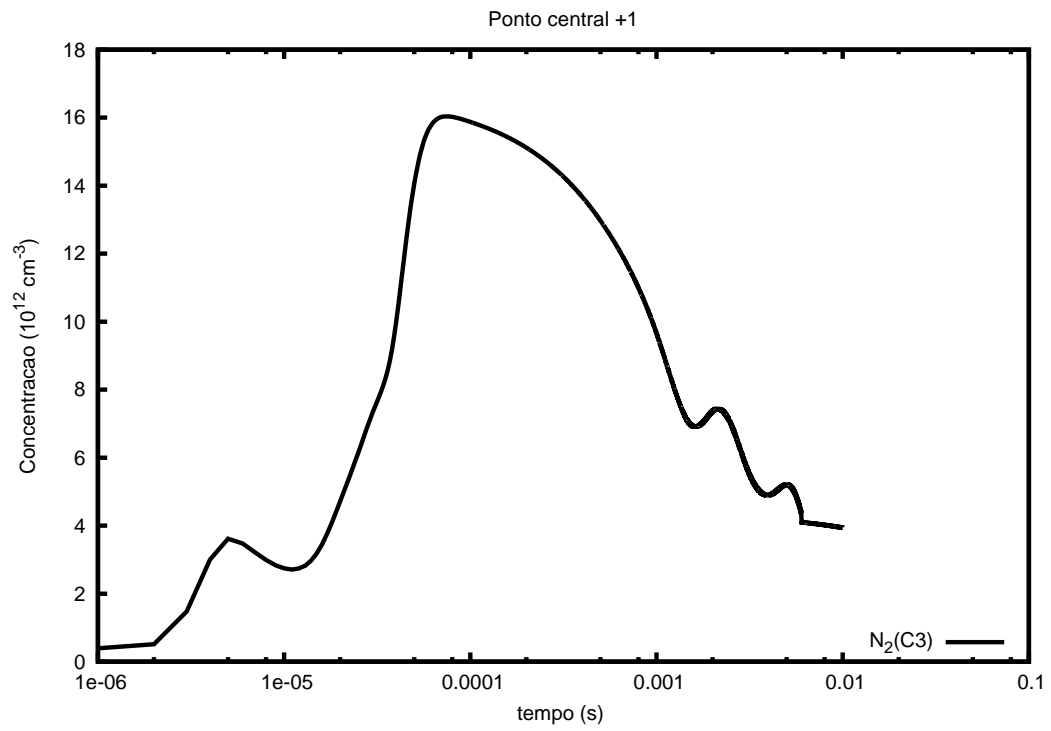


Figura B.12: Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

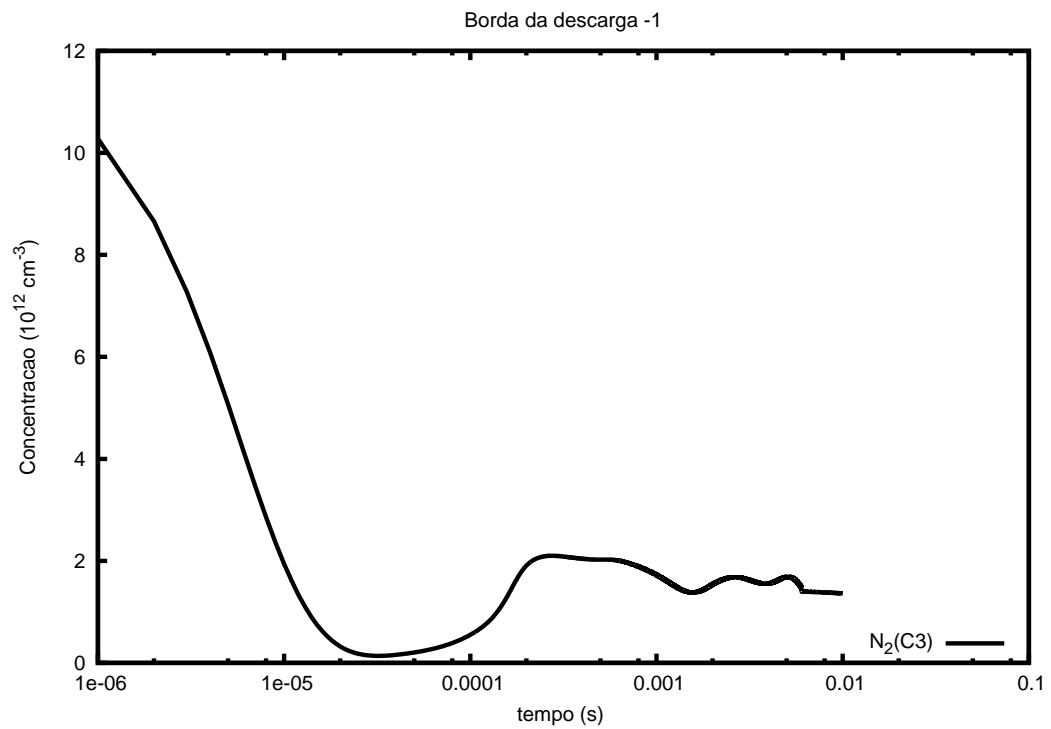


Figura B.13: Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

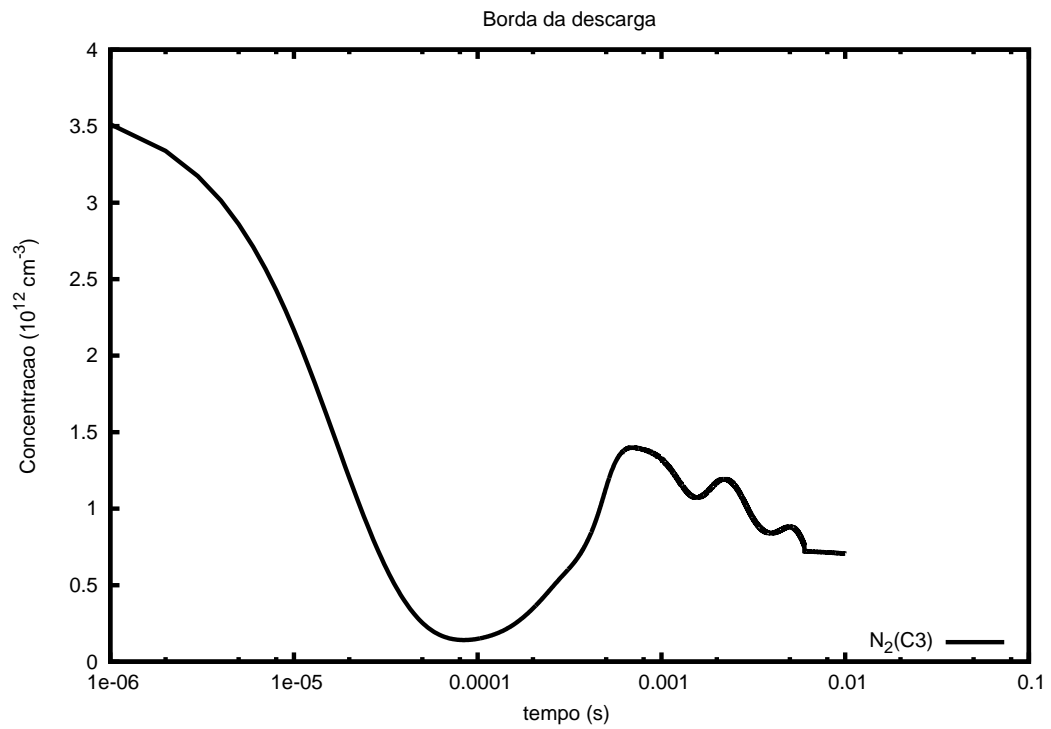


Figura B.14: Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_b, j_b)$)

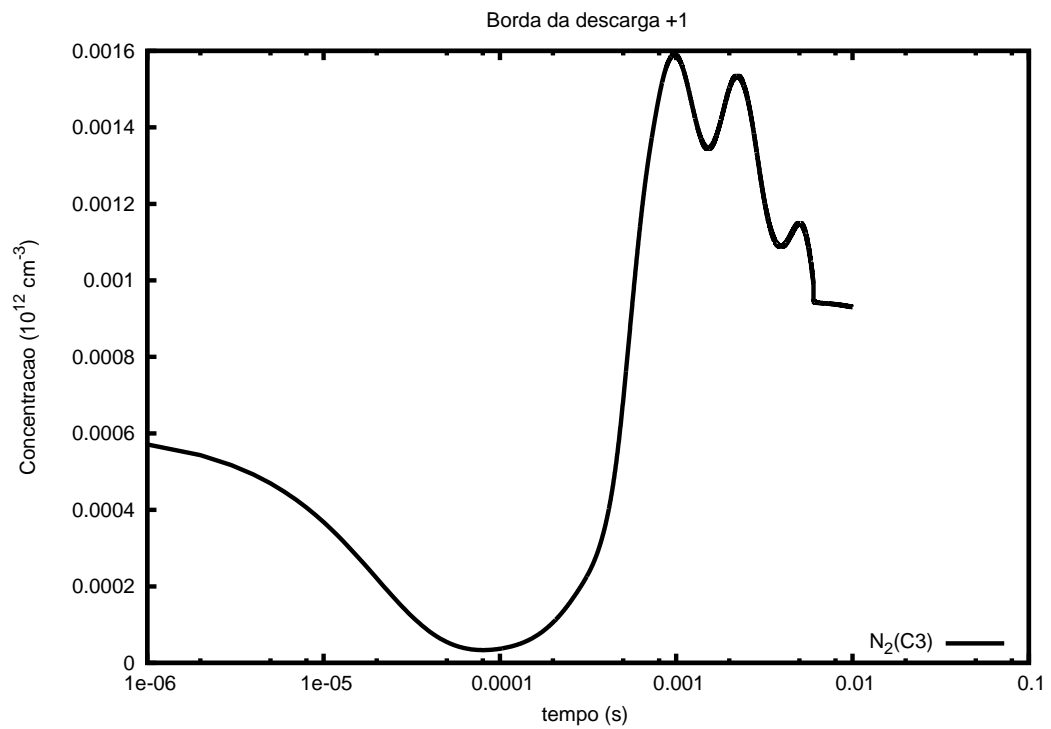


Figura B.15: Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

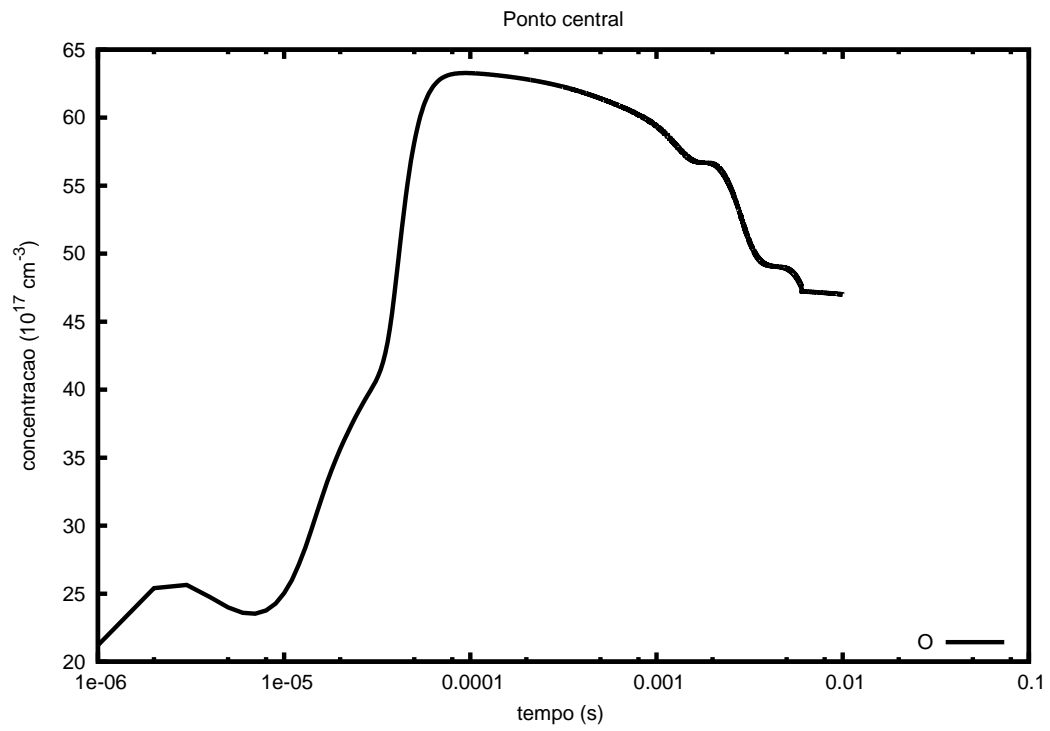


Figura B.16: Variação temporal da espécie O no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

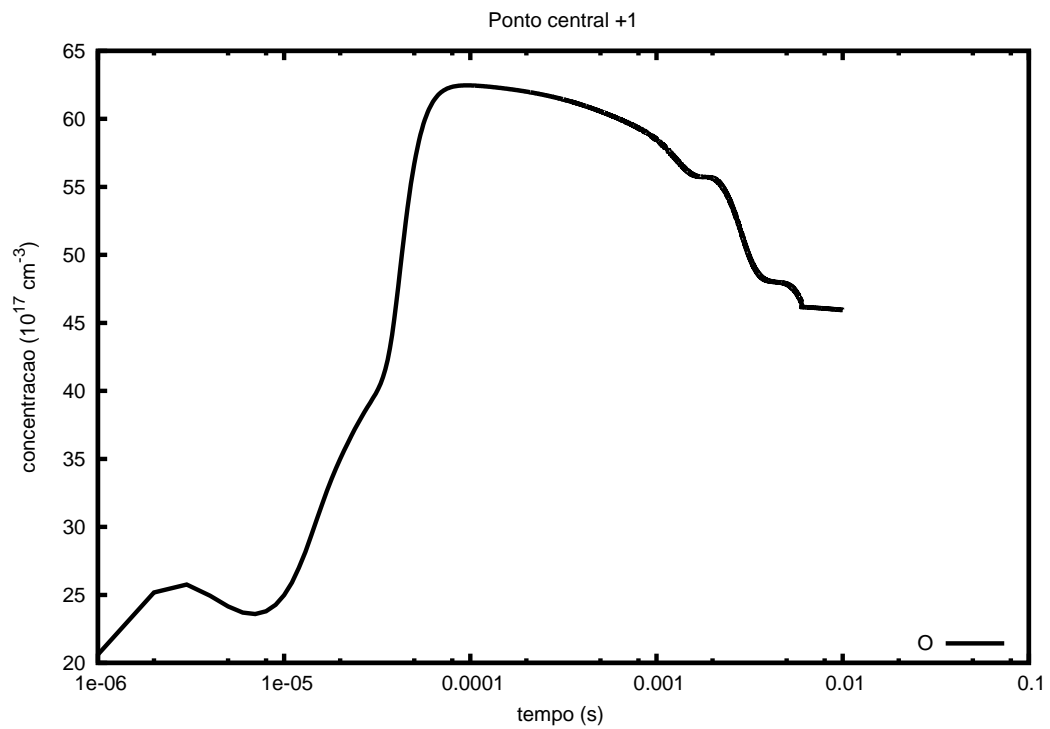


Figura B.17: Variação temporal da espécie O ($P(i_c, j_c + 1)$)

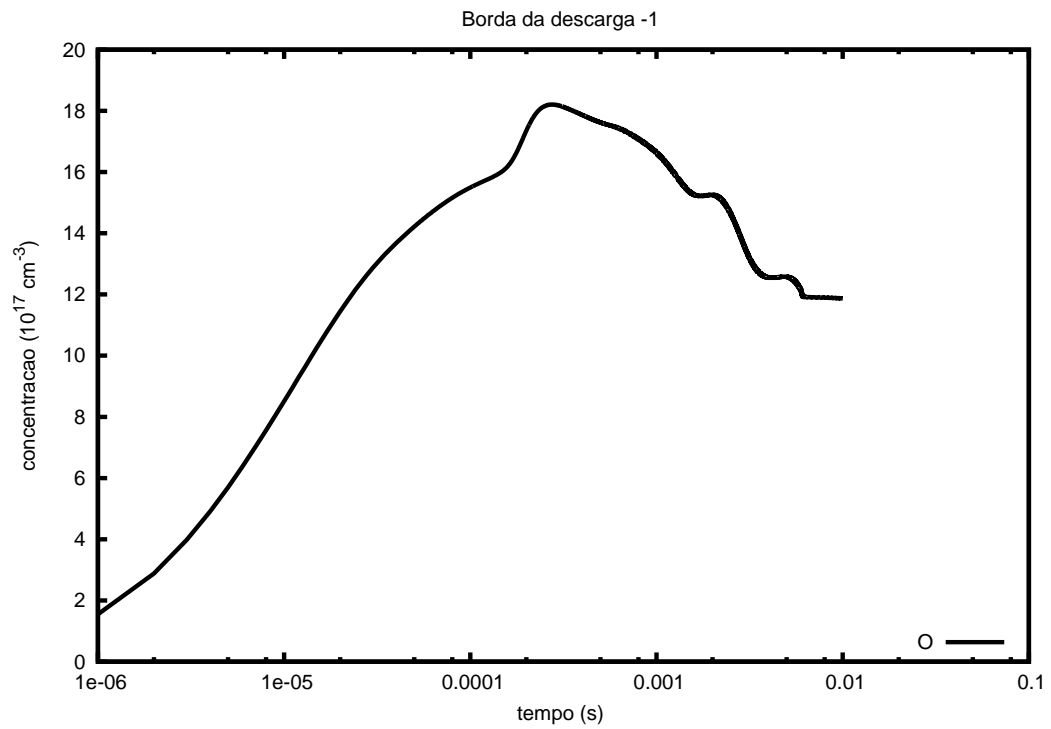


Figura B.18: Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b - 1)$)

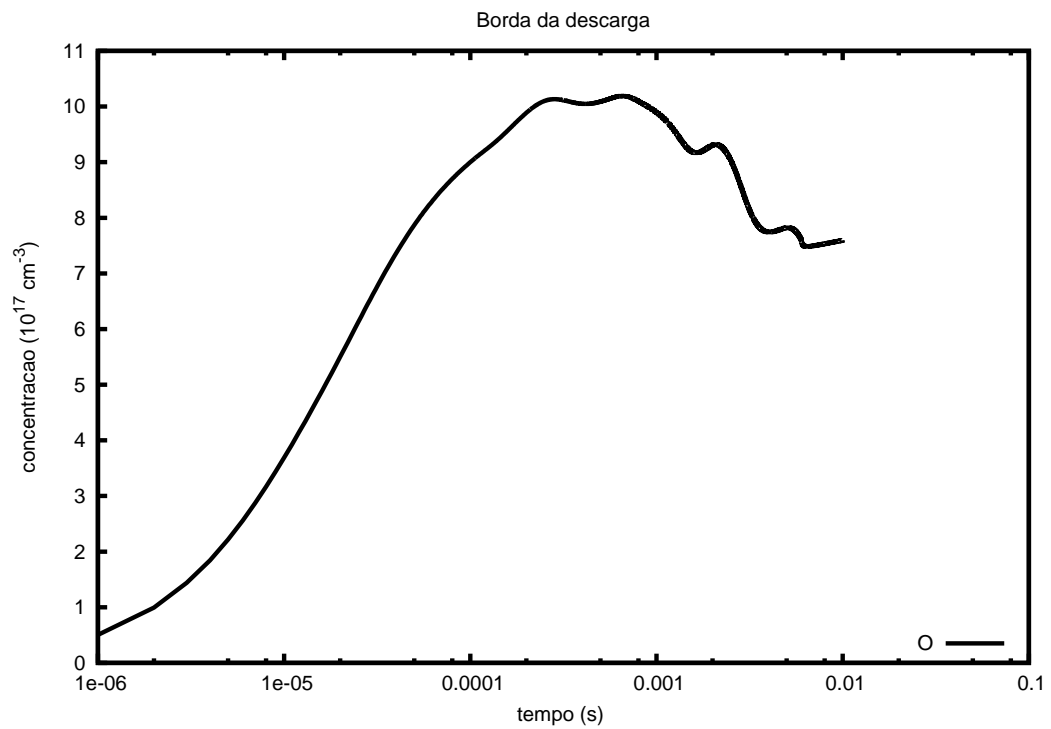


Figura B.19: Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b)$)

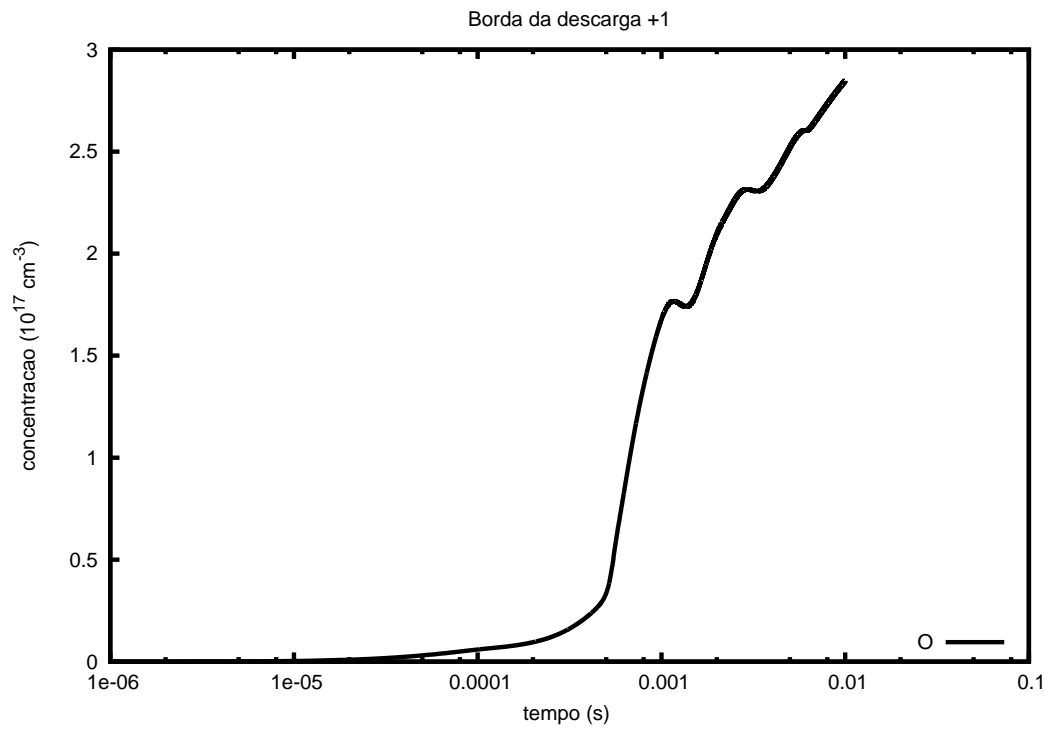


Figura B.20: Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b + 1)$)



Figura B.21: Variação temporal da espécie $\text{O}_2(A^1)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

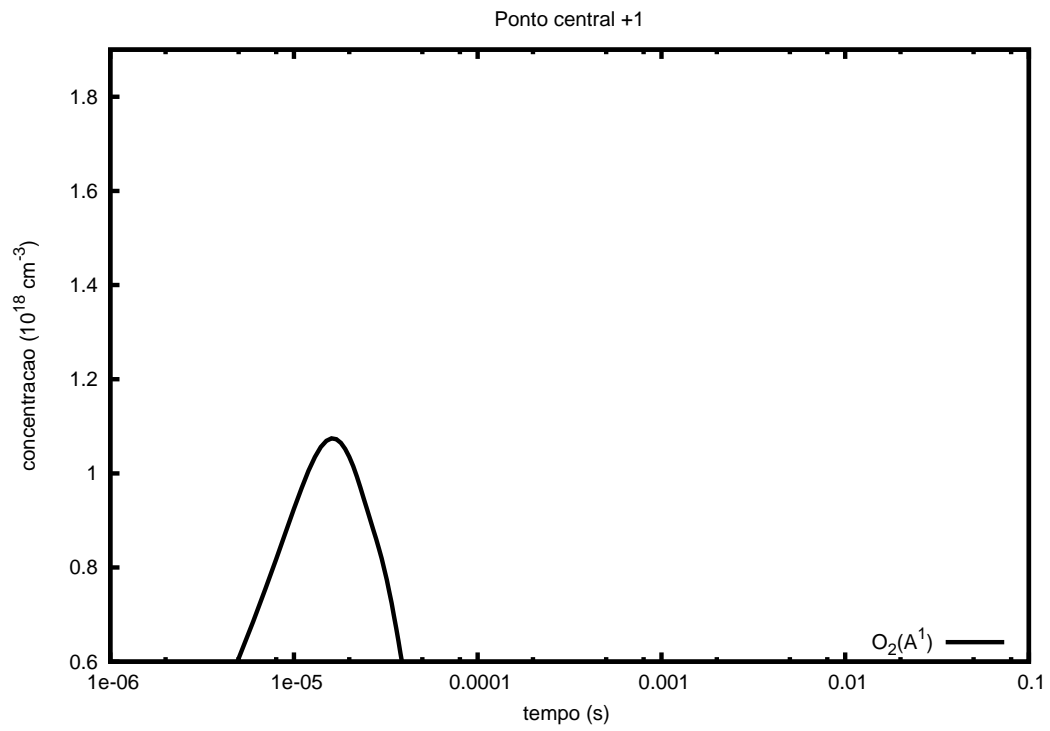


Figura B.22: Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

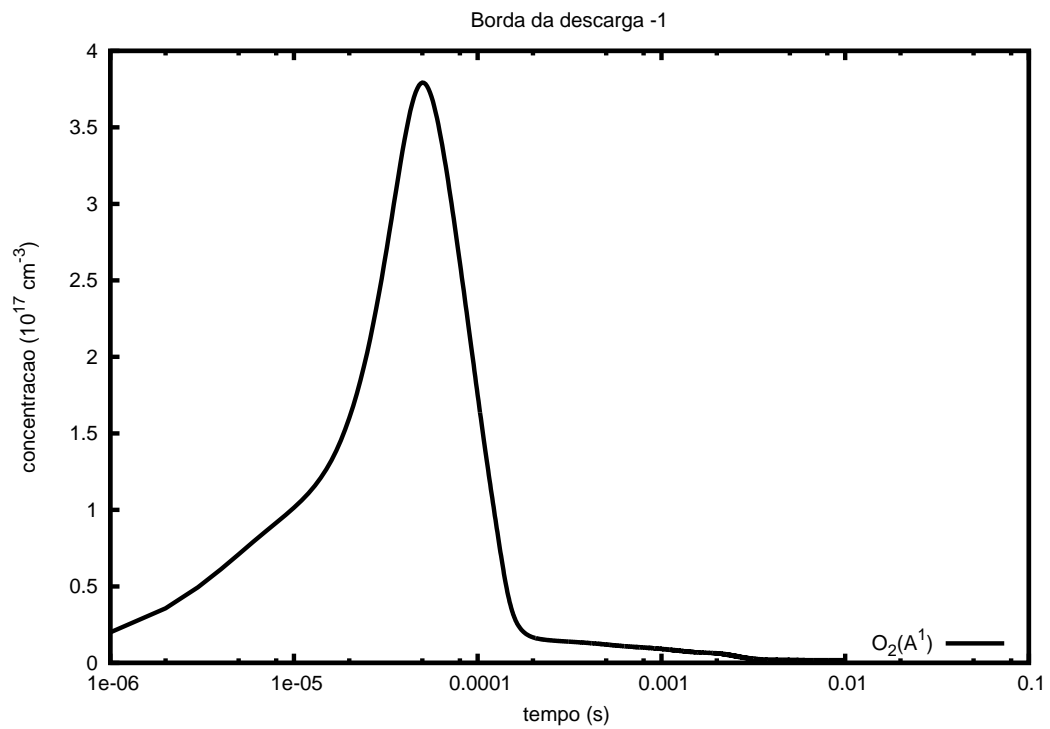


Figura B.23: Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

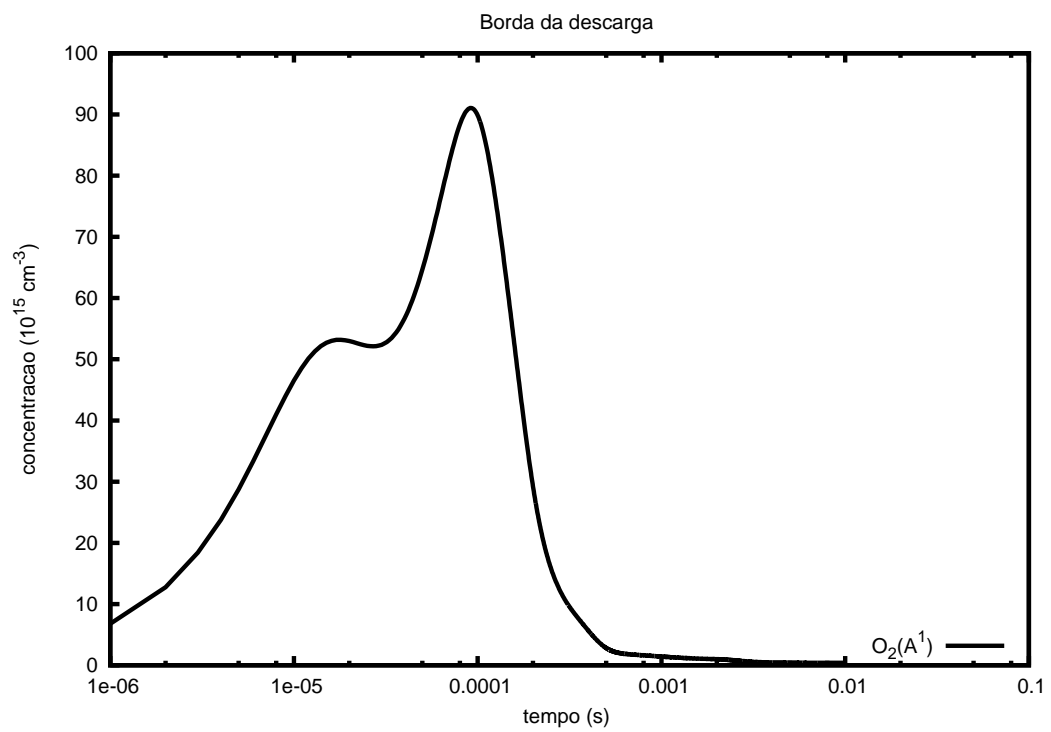


Figura B.24: Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b)$)

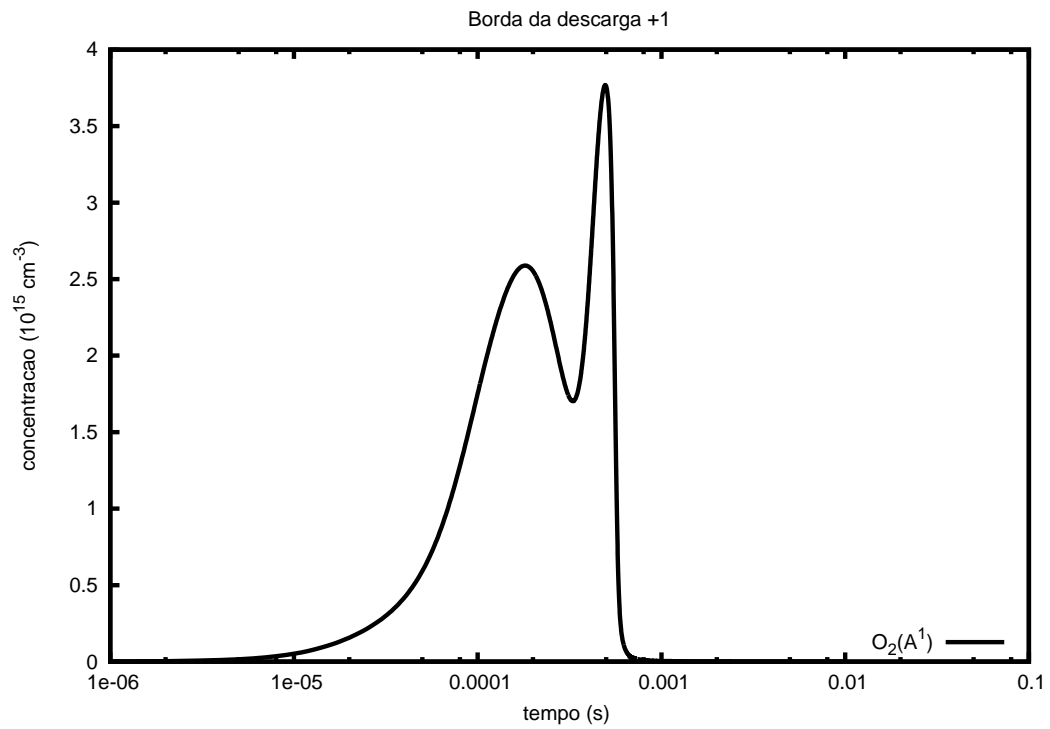


Figura B.25: Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

Analisou-se a variação temporal para a espécie O_3 nos mesmos pontos citados, e os gráficos são mostrados nas figuras B.26, B.27, B.28, B.29 e B.30.

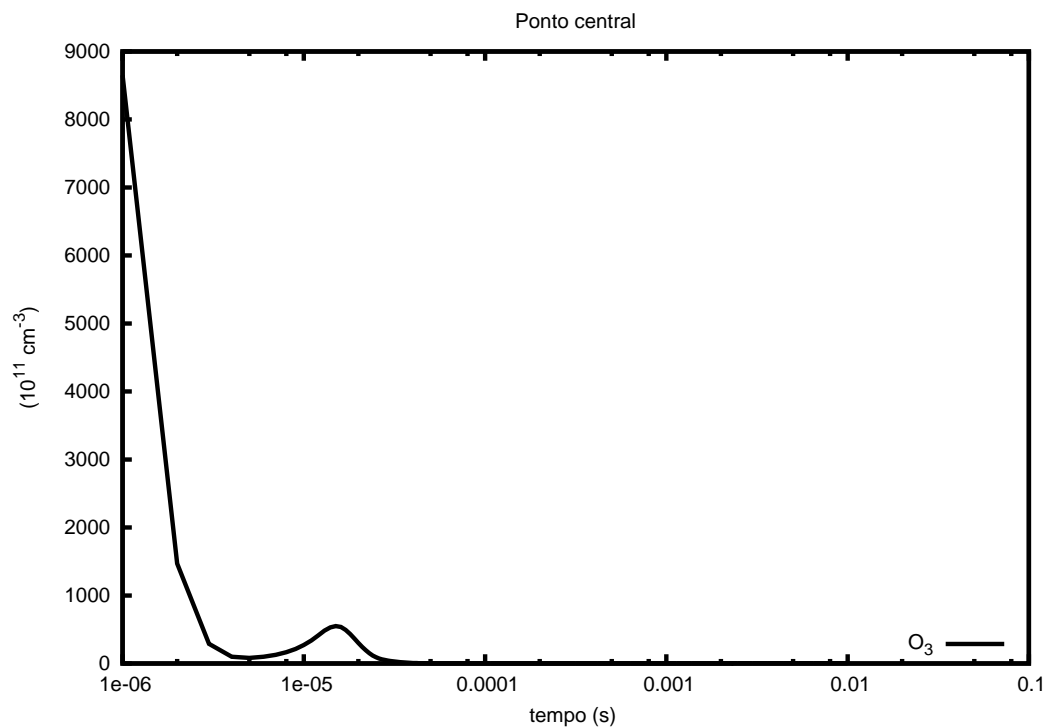


Figura B.26: Variação temporal da espécie O_3 no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

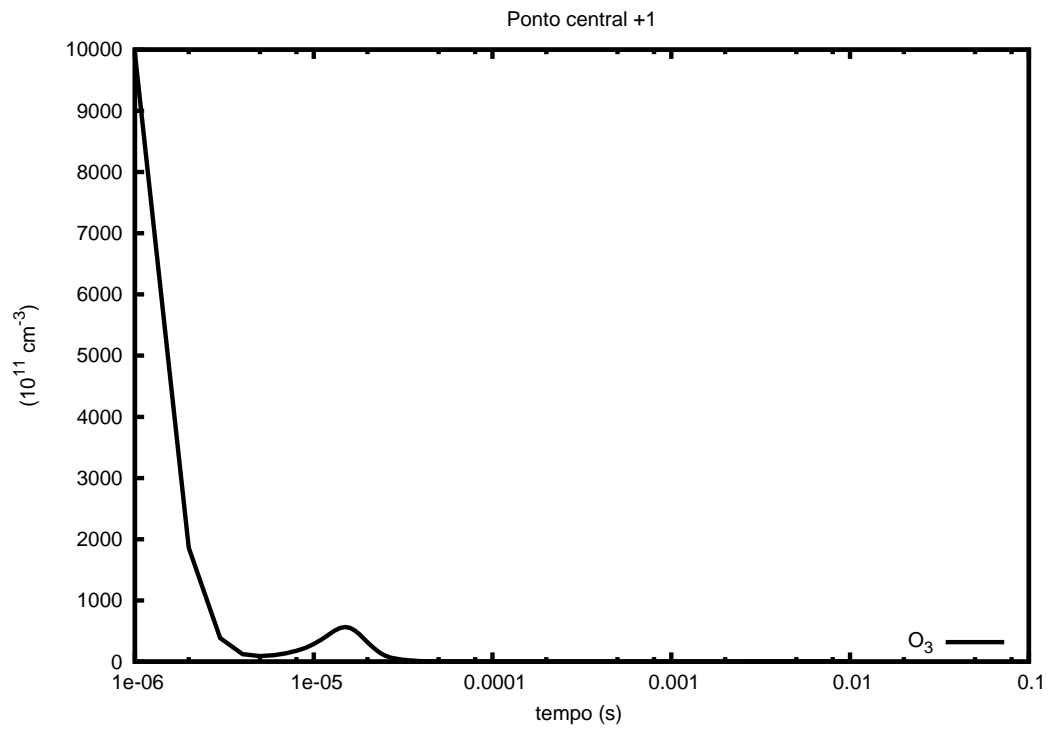


Figura B.27: Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_c, j_c + 1)$)

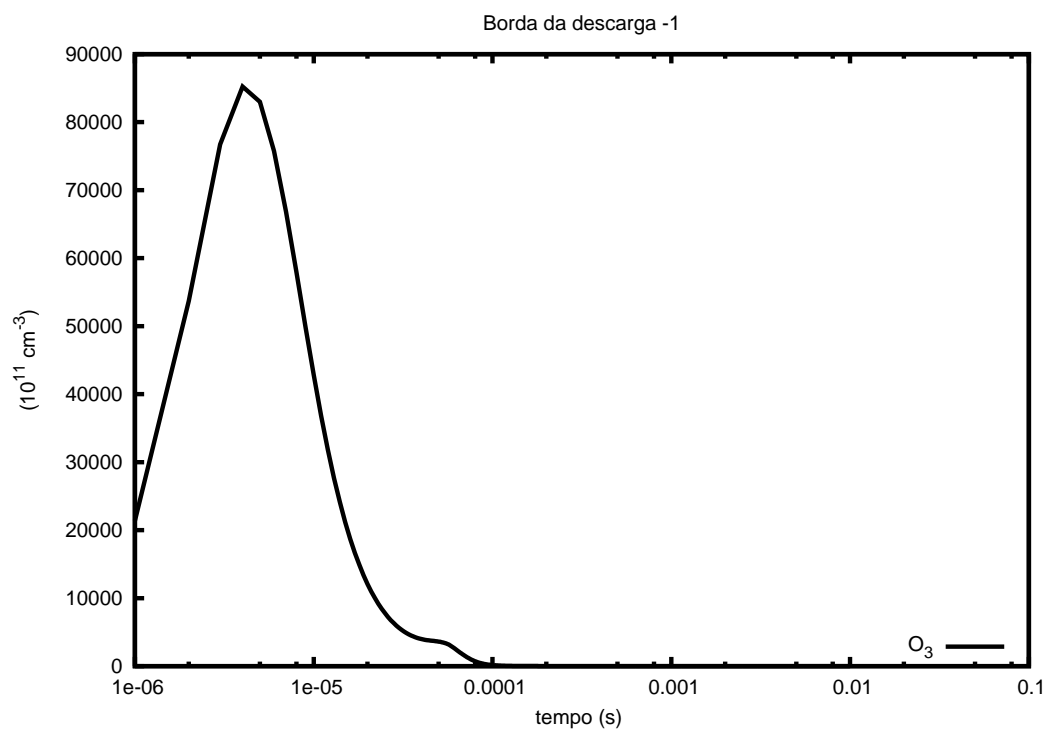


Figura B.28: Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b - 1)$)

Analisou-se as populações dos estados vibracionais de N_2 e O_2 , novamente para os pontos explicitados, e são mostradas das figuras B.31, B.32, B.33, B.34 e B.31.

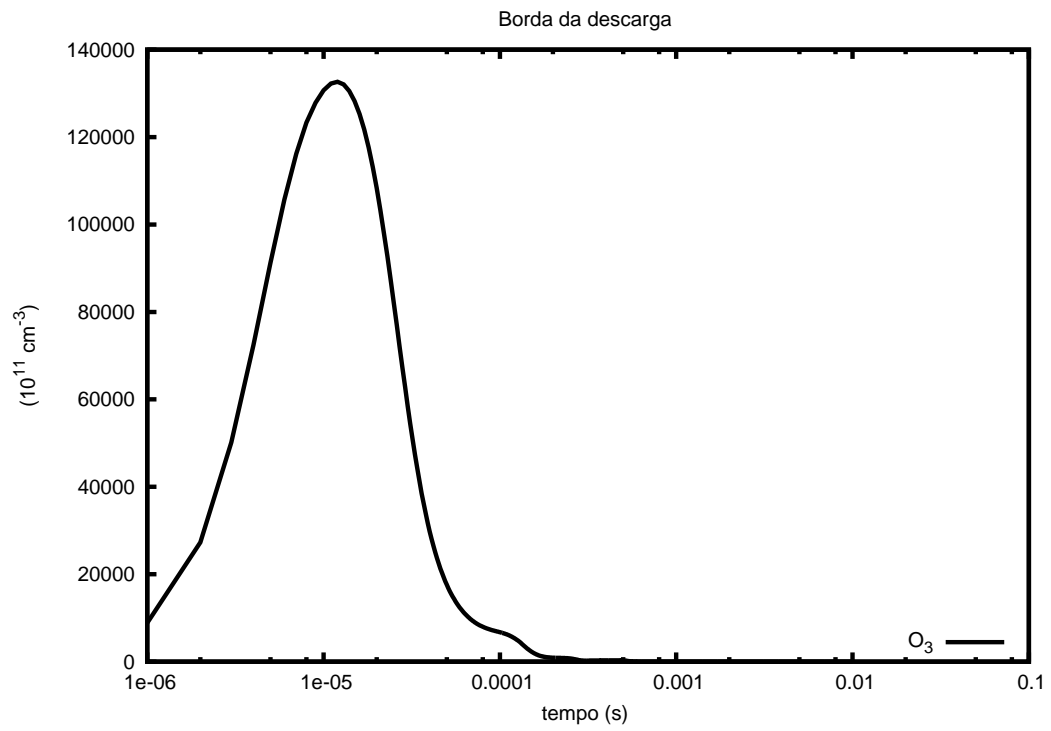


Figura B.29: Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b)$)

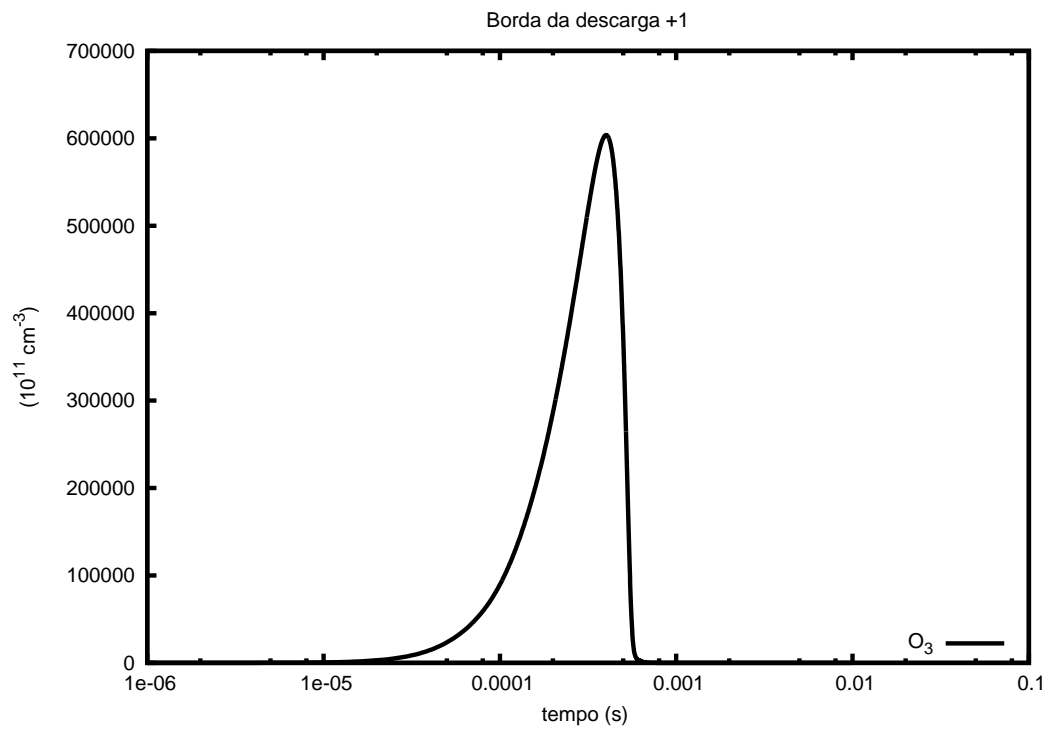


Figura B.30: Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b + 1)$)

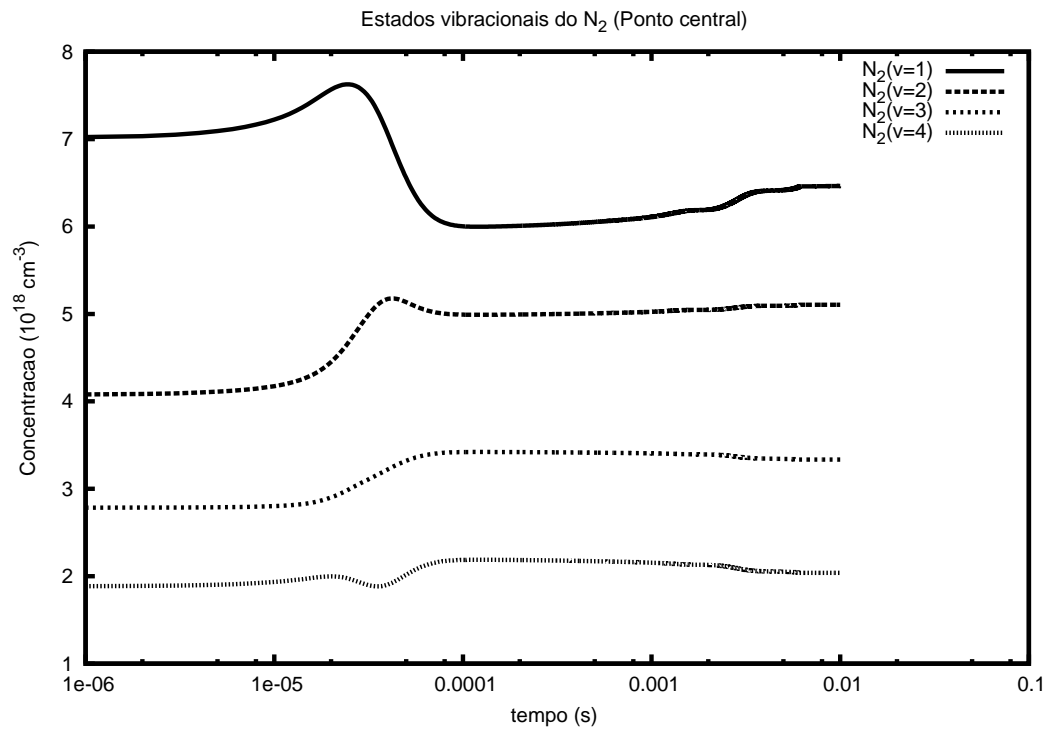


Figura B.31: Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

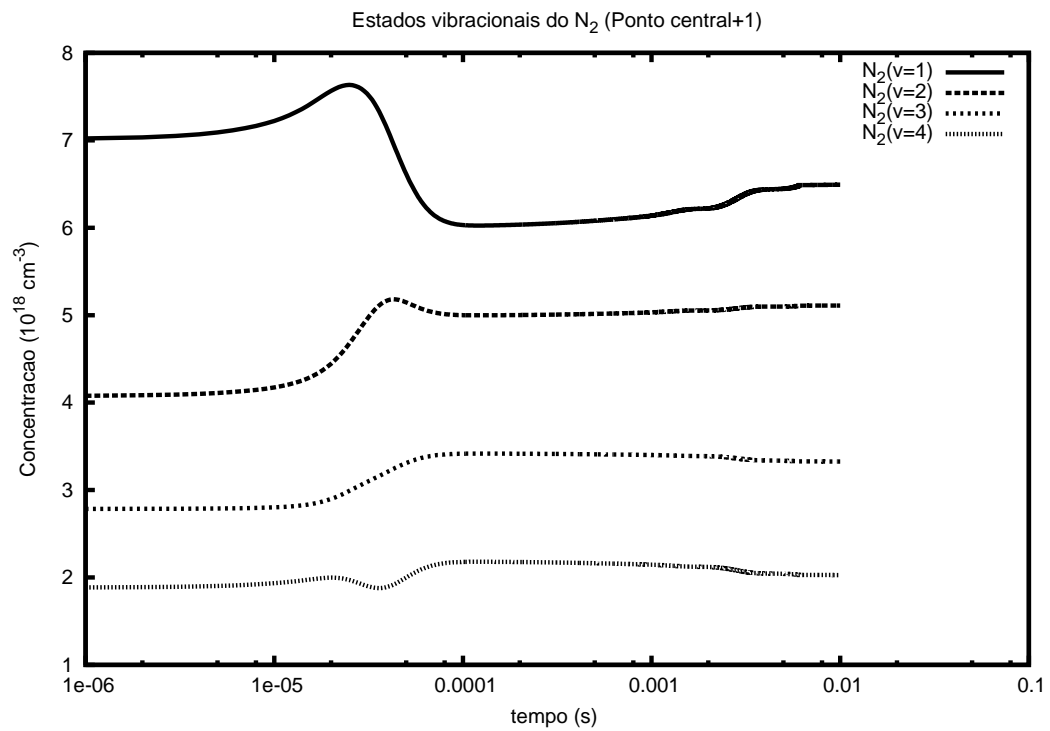


Figura B.32: Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

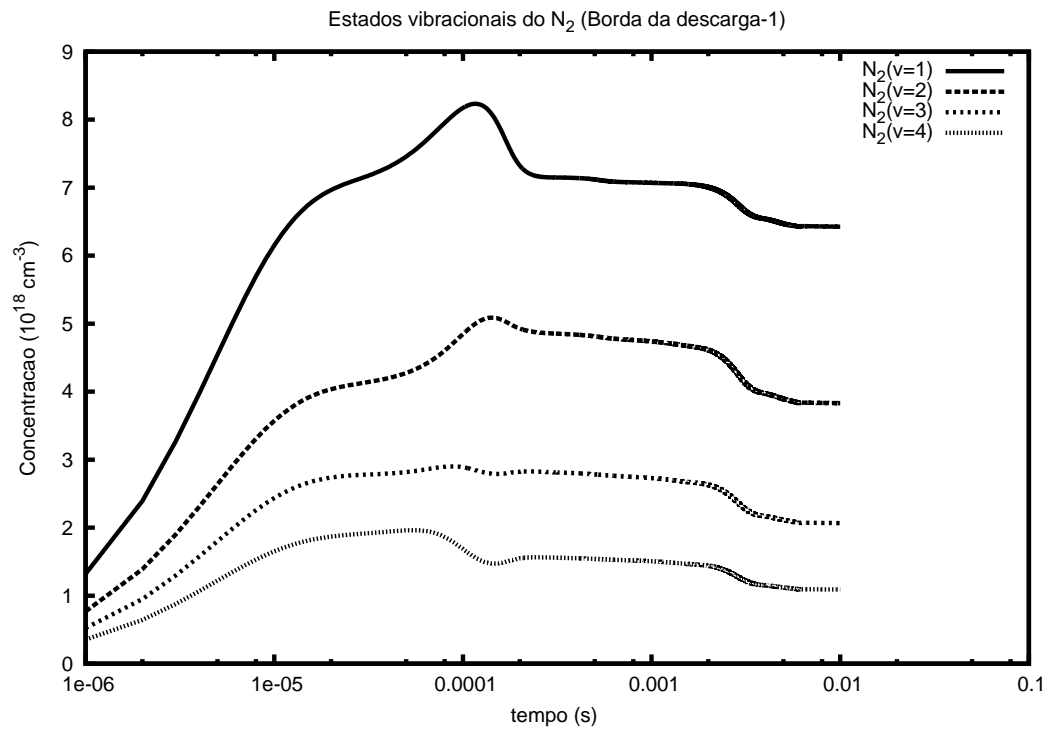


Figura B.33: Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

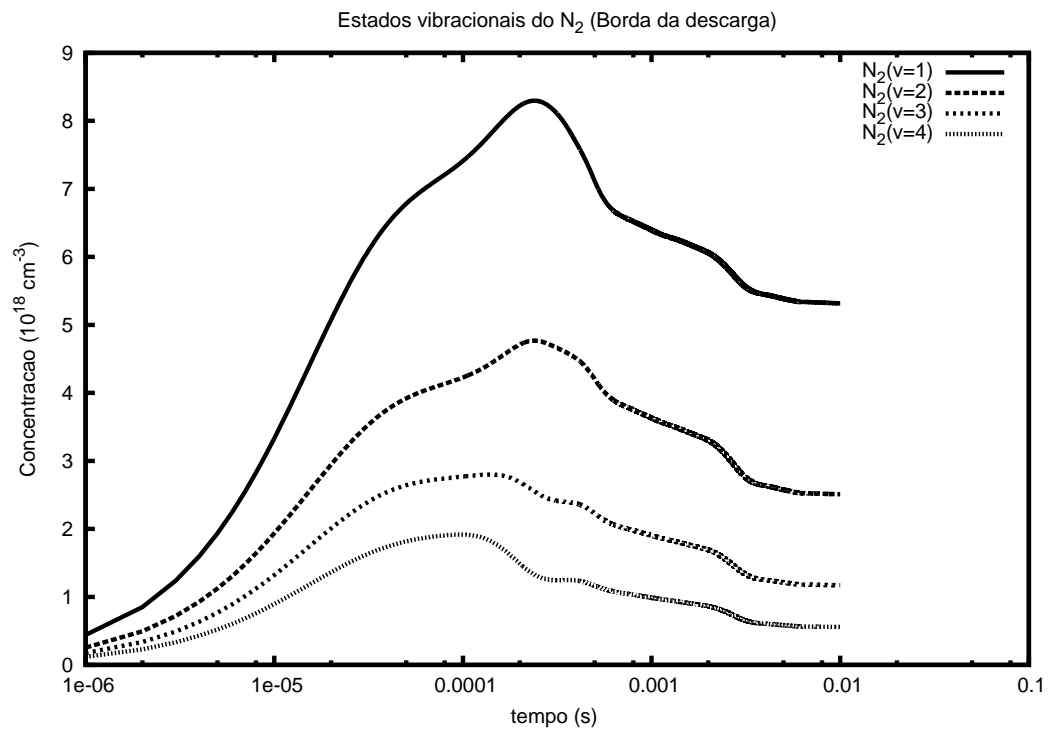


Figura B.34: Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b)$)

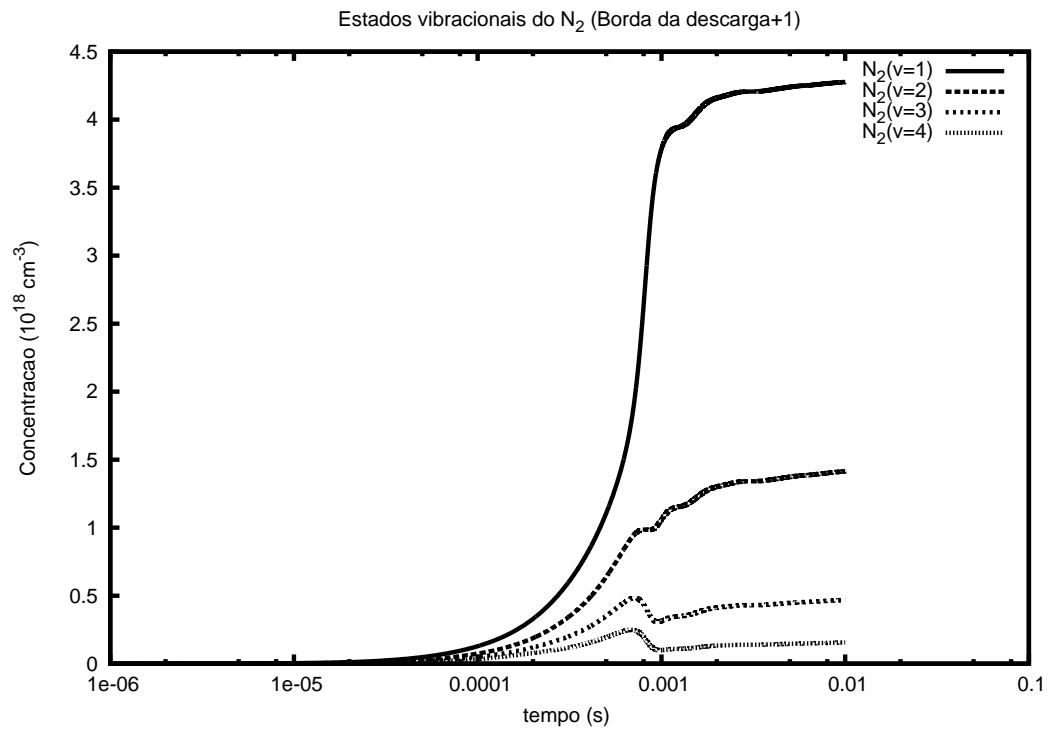


Figura B.35: Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

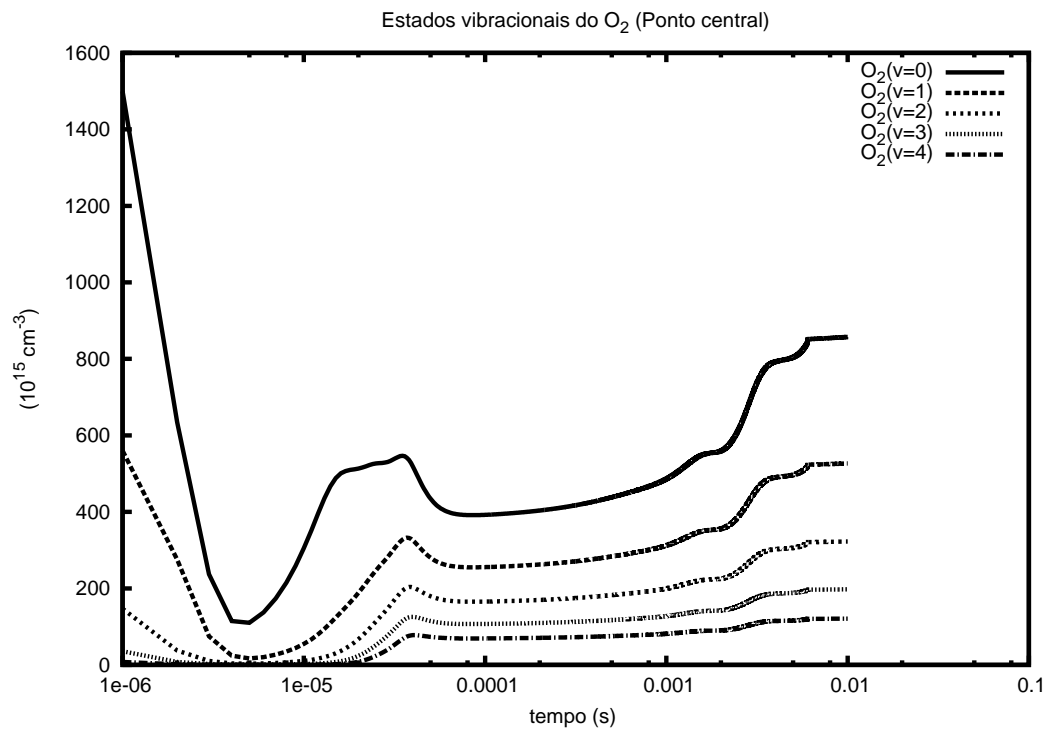


Figura B.36: Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

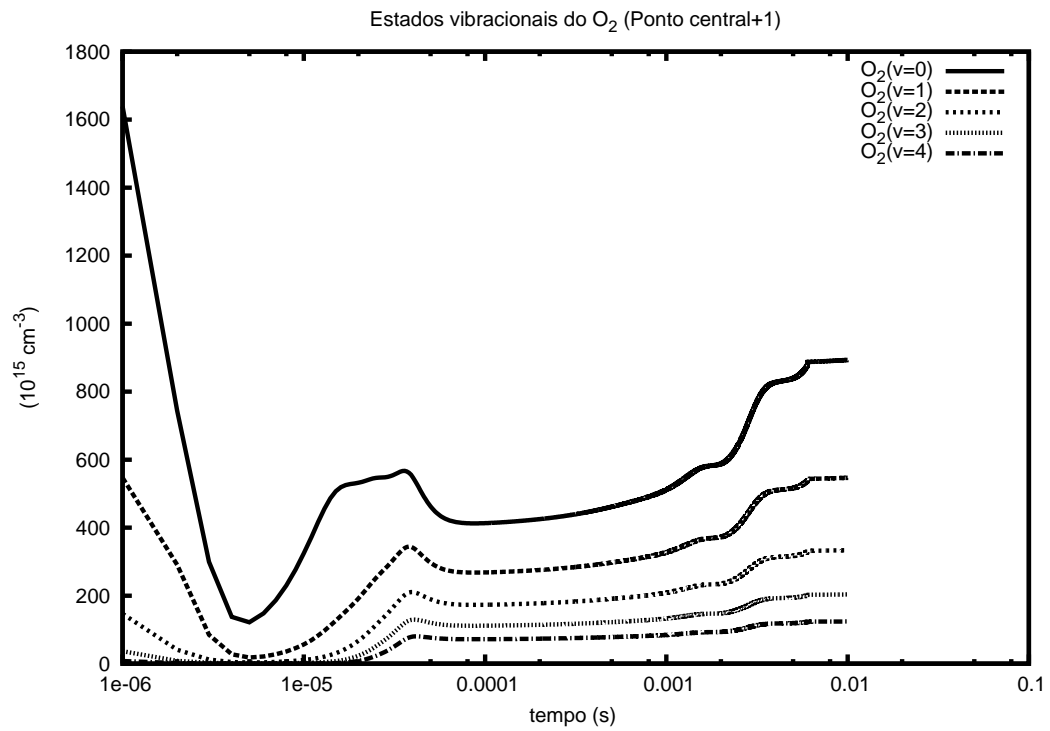


Figura B.37: Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

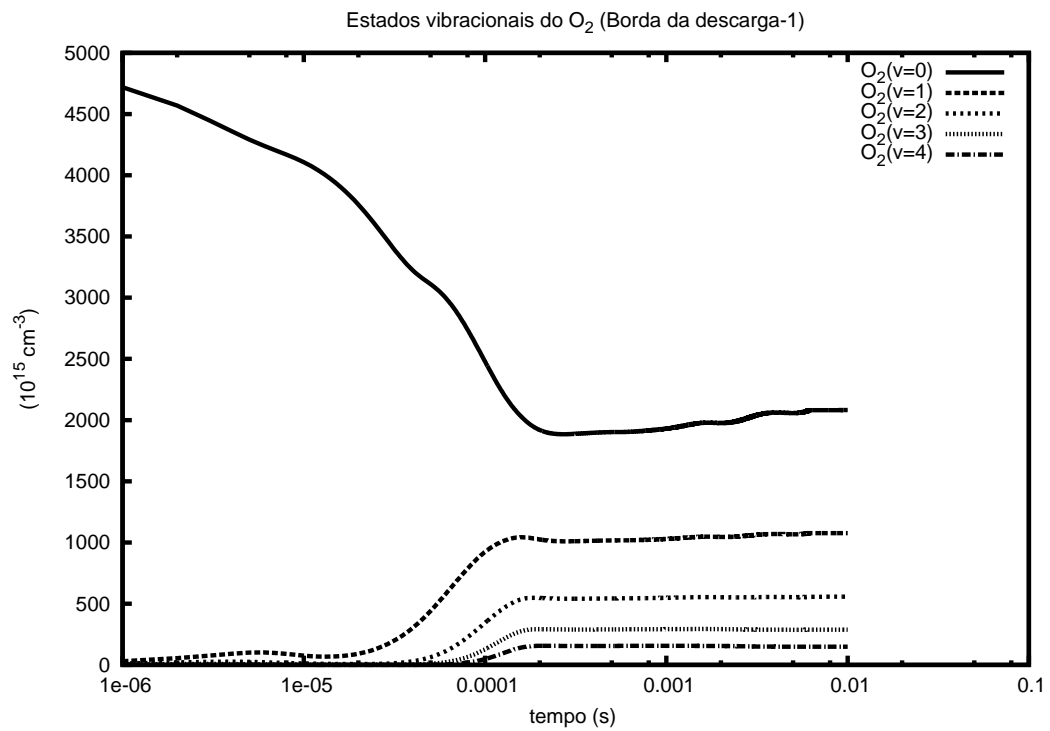


Figura B.38: Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

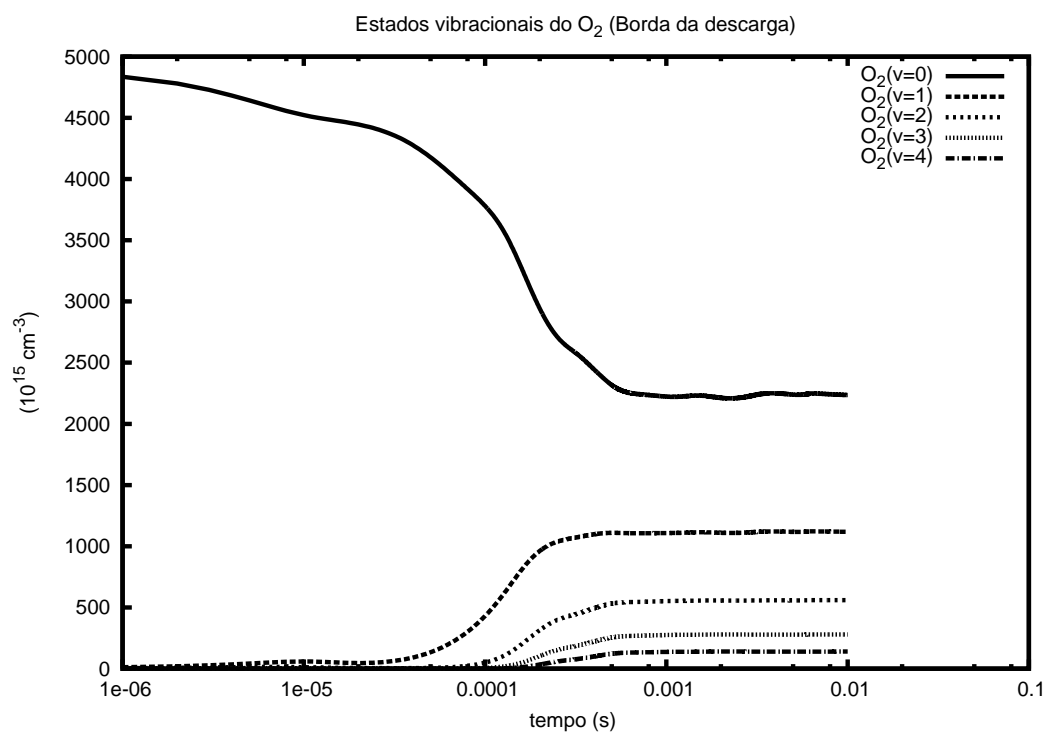


Figura B.39: Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b)$)

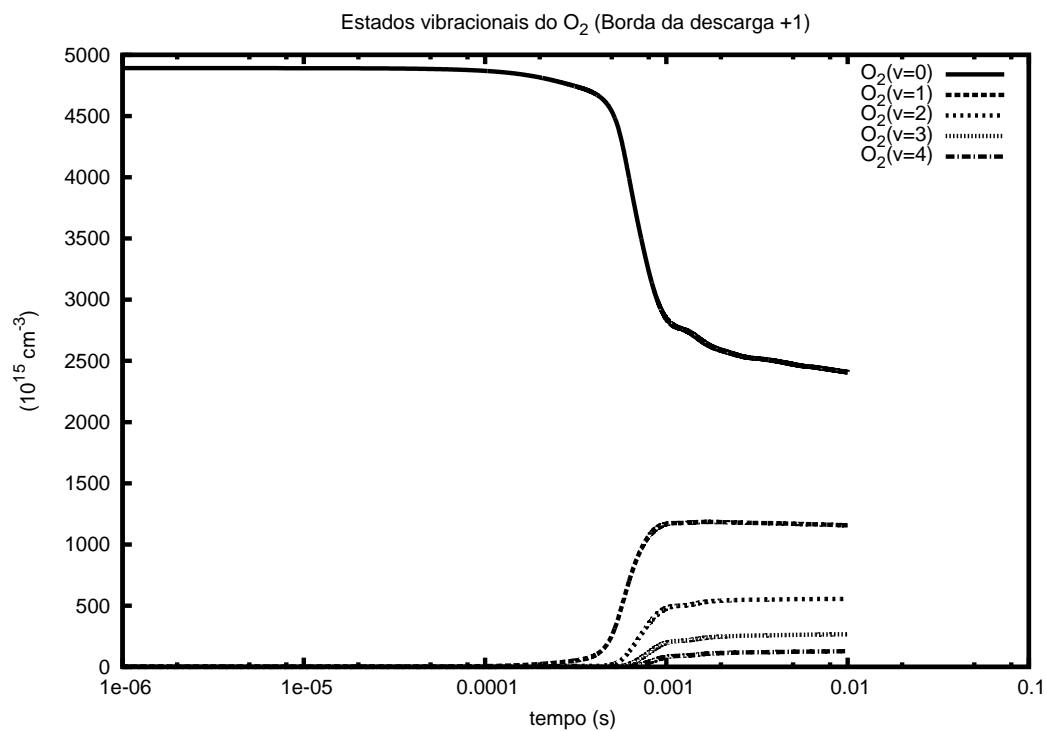


Figura B.40: Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

APÊNDICE C - Gráficos de evolução temporal das diferentes espécies da mistura ar/metano

Os gráficos mostrados aqui são referentes ao experimento bidimensional contendo uma mistura de ar/metano mostrada na sessão 5.2.2. Para esta simulação, reportou-se a variação da espécie $N_2(A3)$ para diferentes pontos da malha. Esses gráficos são mostrados nas Figuras C.1, C.2, C.3, C.4 e C.5.

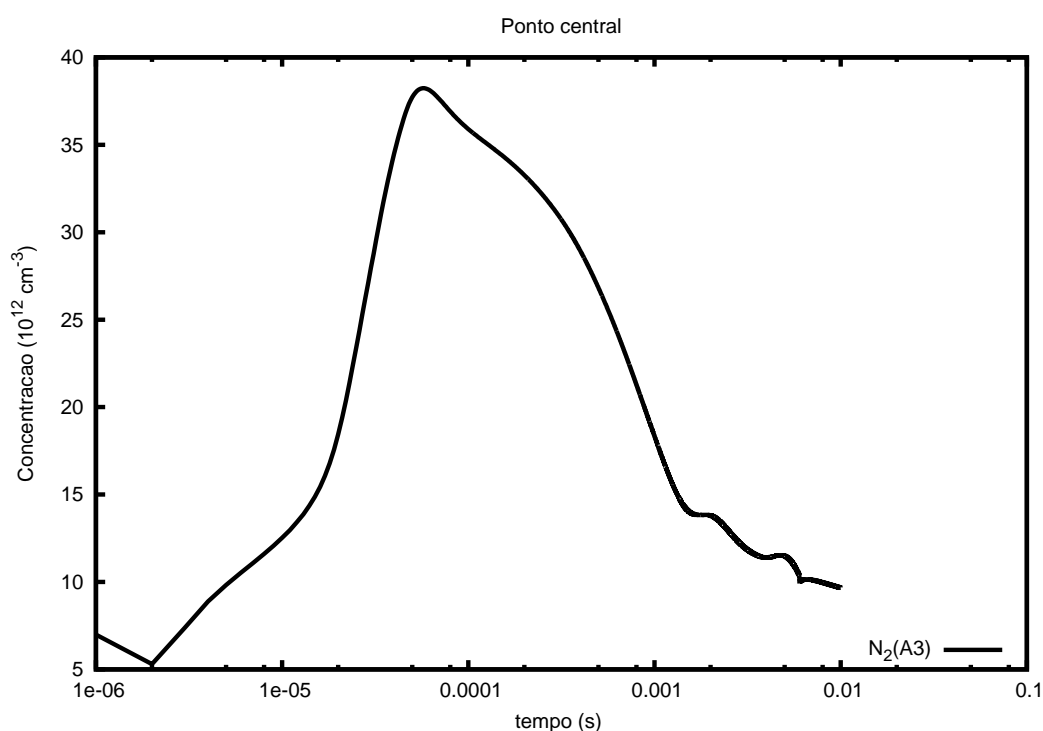


Figura C.1: Variação temporal da espécie $N_2(A3)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

A variação temporal para a espécie $N_2(B3)$ nos mesmos pontos citados e os gráficos são mostrados nas Figuras C.6, C.7, C.8, C.9 e C.10.

Analisou-se agora a variação temporal para a espécie $N_2(C3)$ nos mesmos pontos citados, e os gráficos são mostrados nas Figuras C.11, C.12, C.13, C.14 e C.15.

Analisou-se a variação temporal para a espécie O (oxigênio atômico), e os gráficos são mostrados nas figuras C.16, C.17, C.18, C.19 e C.20.

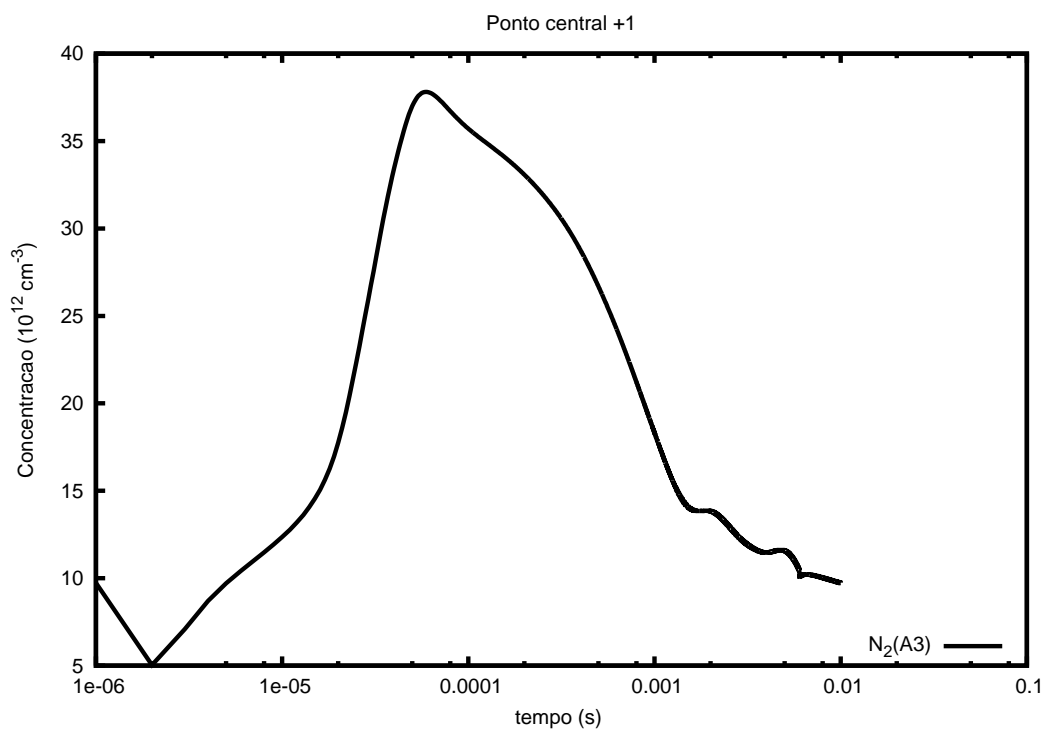


Figura C.2: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{A3})$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

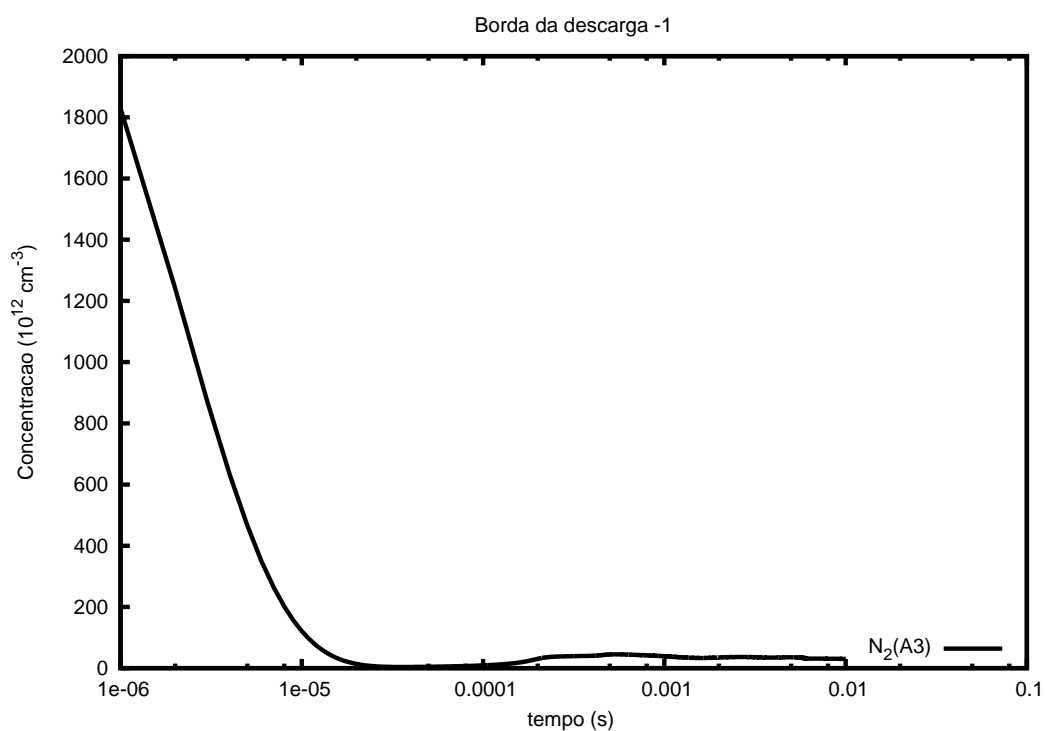
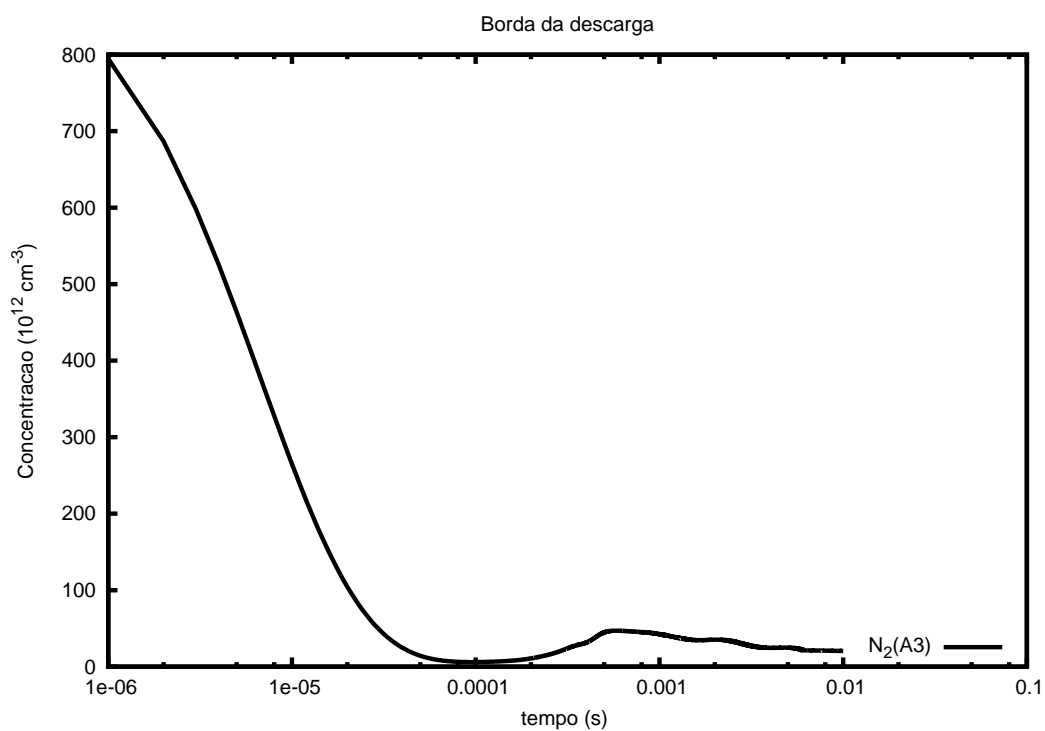
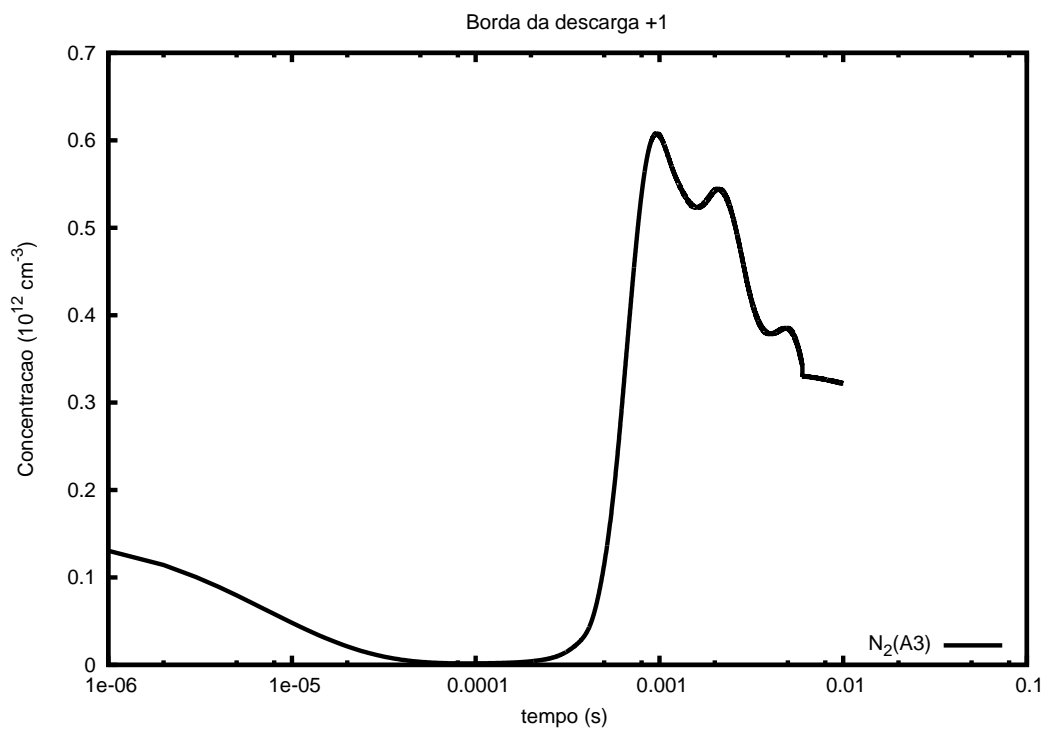


Figura C.3: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{A3})$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

Analisou-se a variação temporal para a espécie $\text{O}_2(\text{A1})$, e os gráficos são mostrados nas figuras C.21, C.22, C.23, C.24 e C.25.

Figura C.4: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{A3})$ ($P(i_b, j_b)$)Figura C.5: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{A3})$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

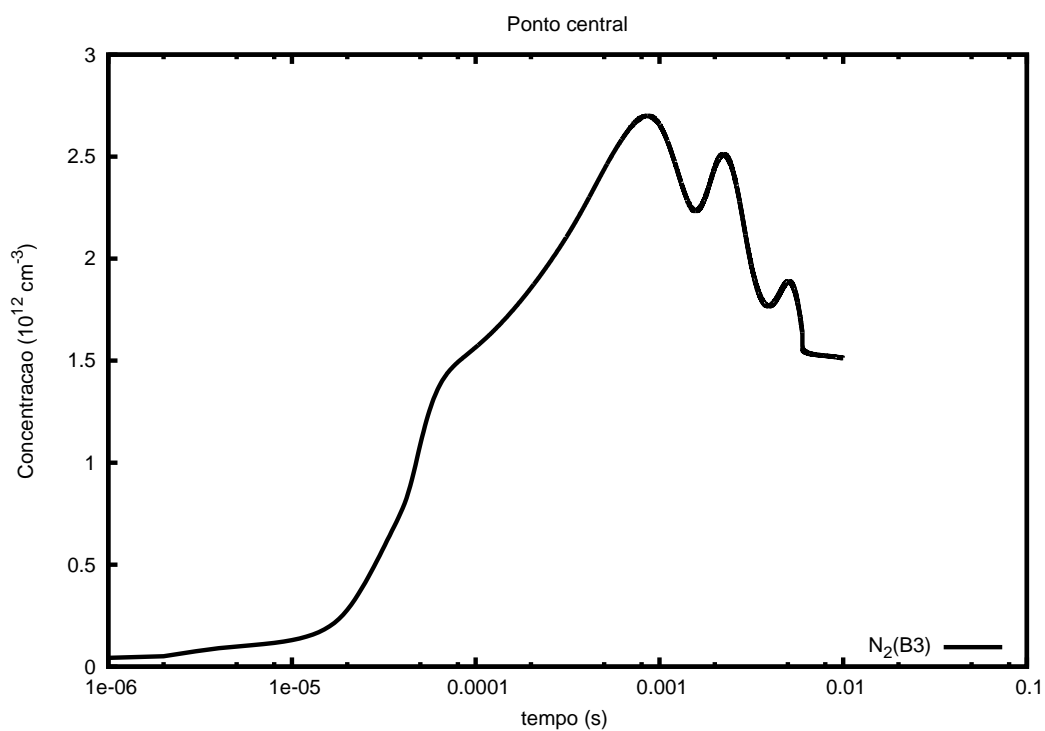


Figura C.6: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{B}3)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

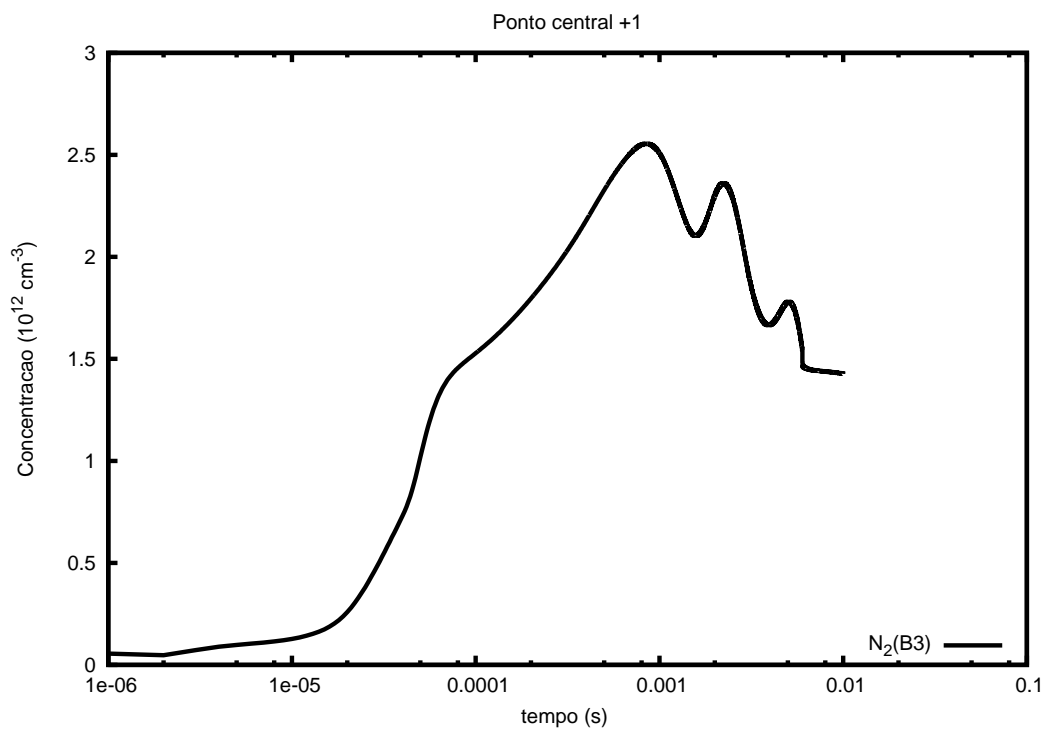


Figura C.7: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{B}3)$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

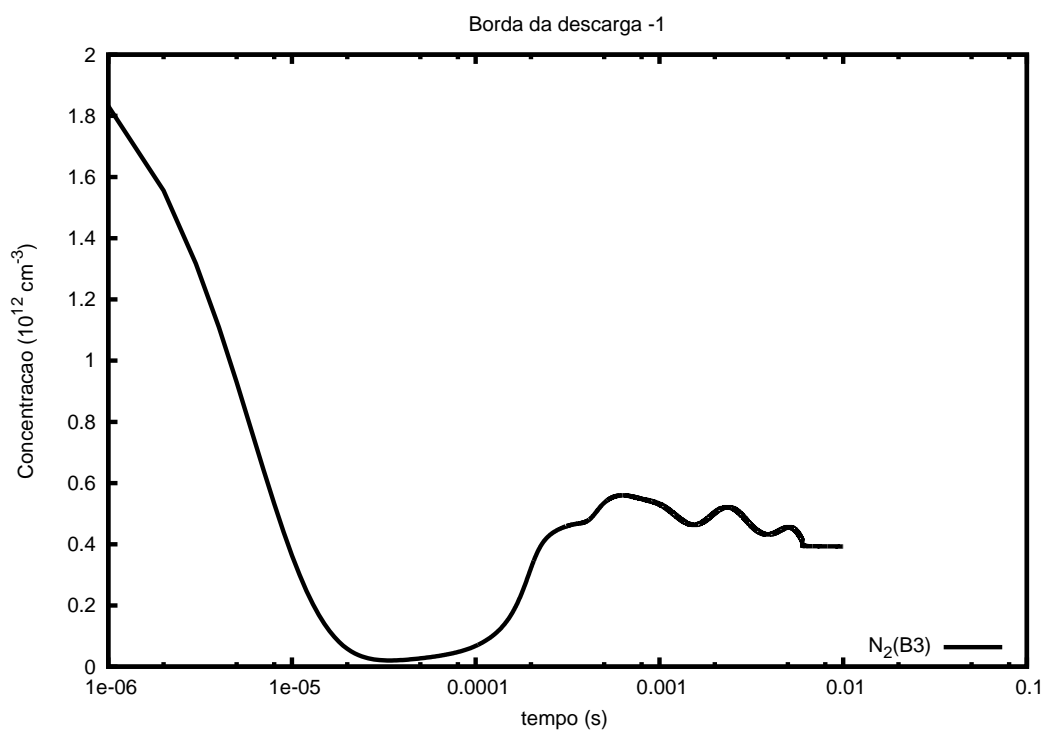


Figura C.8: Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

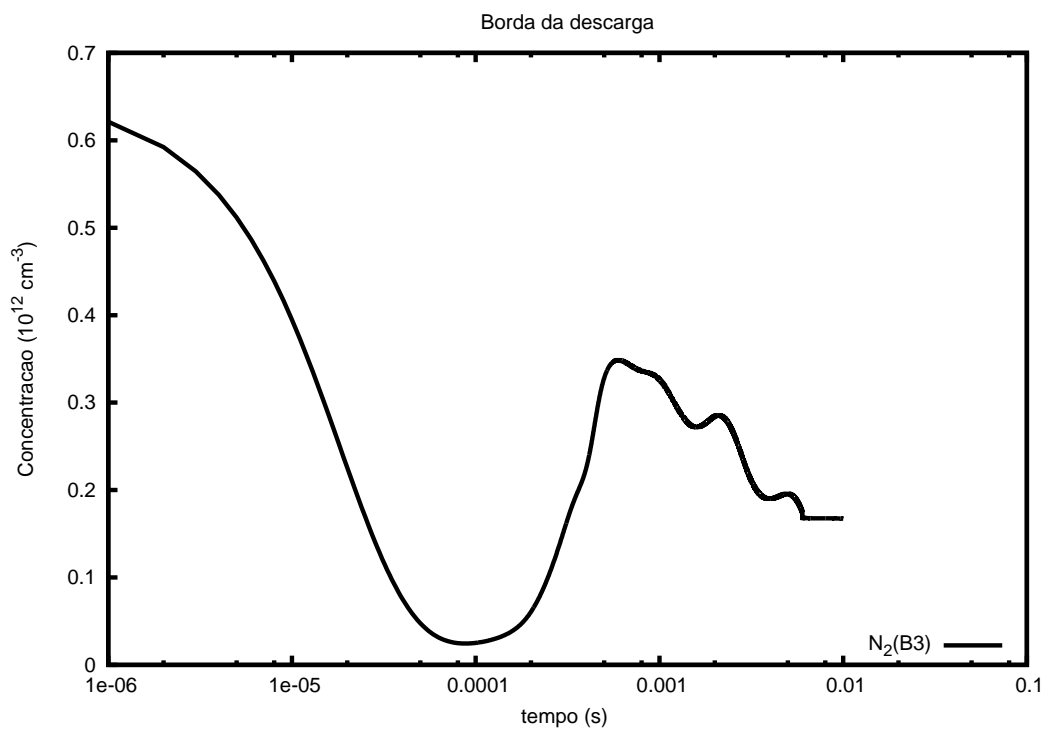


Figura C.9: Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_b, j_b)$)

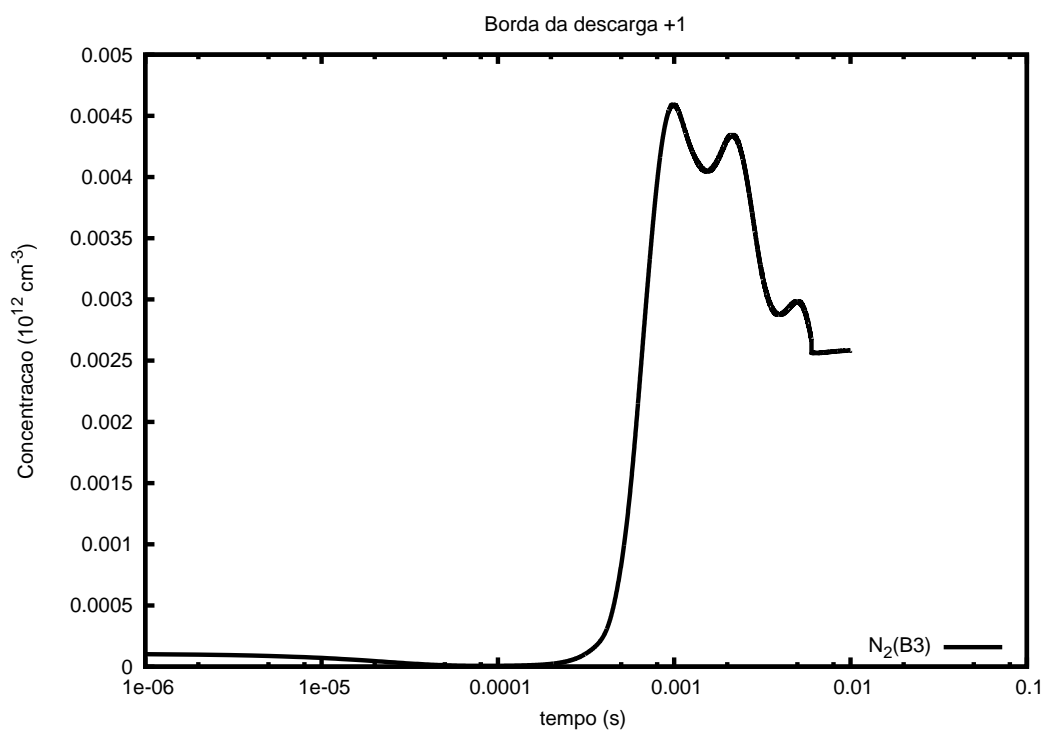


Figura C.10: Variação temporal da espécie $N_2(B3)$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

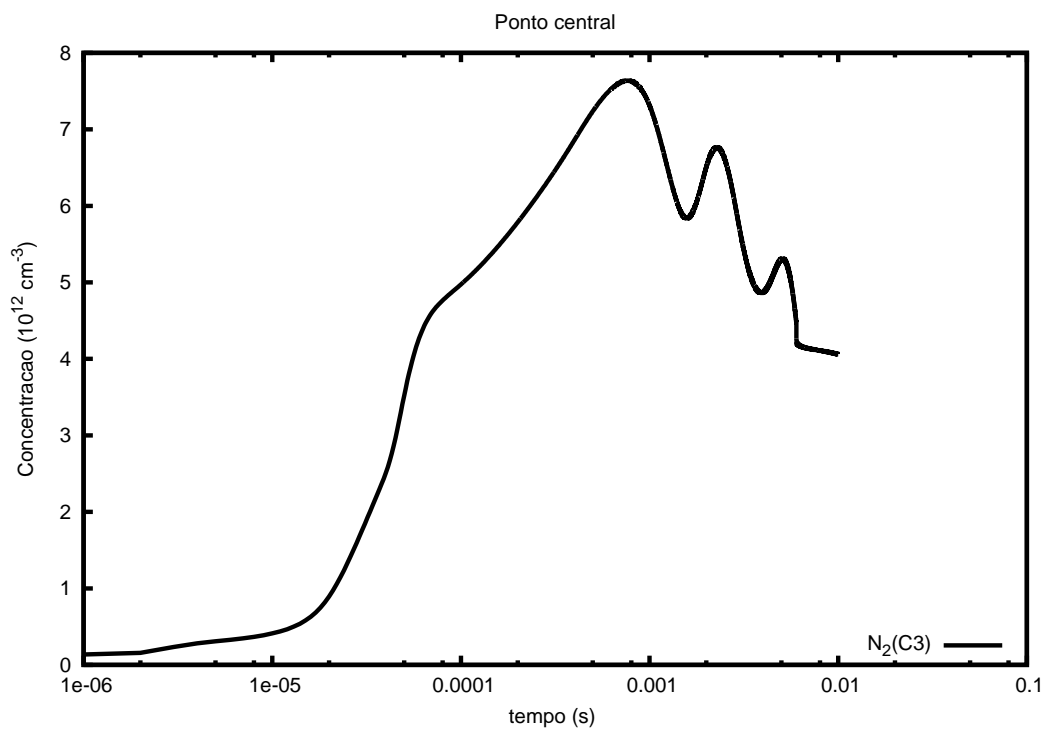


Figura C.11: Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

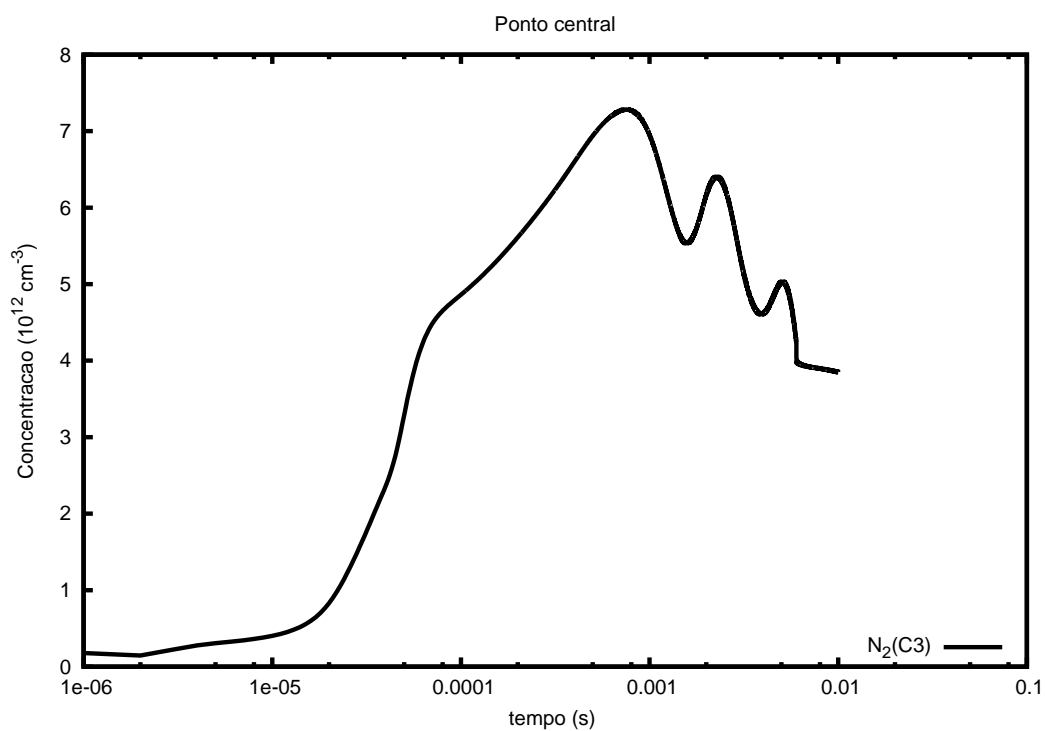


Figura C.12: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{C}3)$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

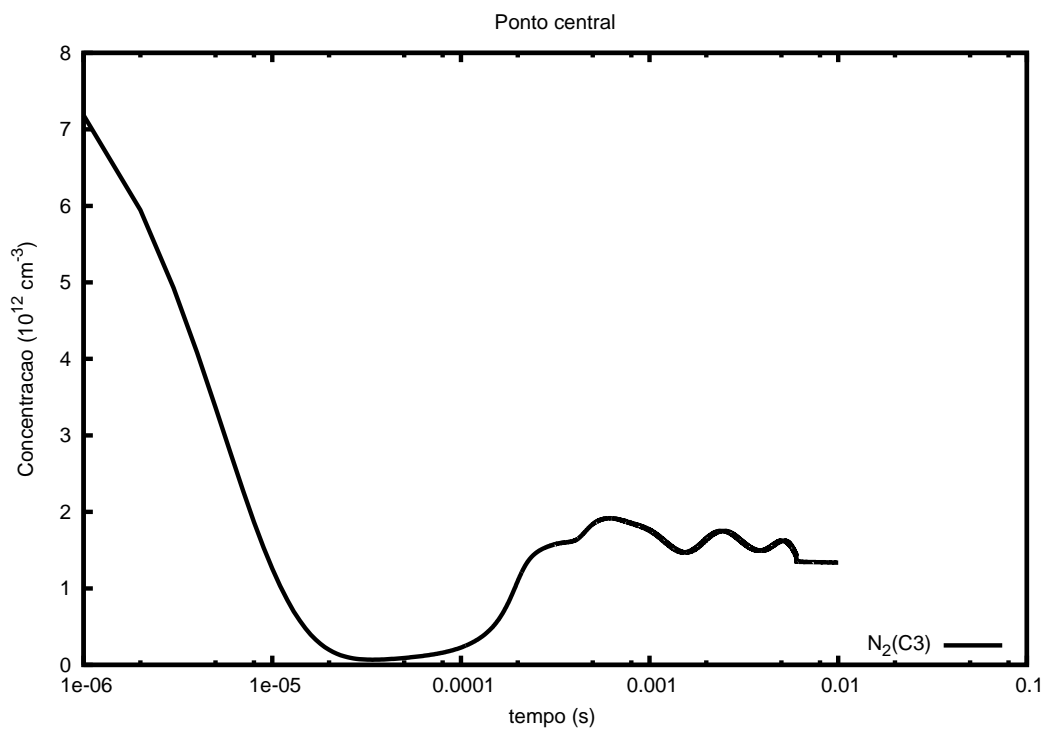


Figura C.13: Variação temporal da espécie $\text{N}_2(\text{C}3)$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

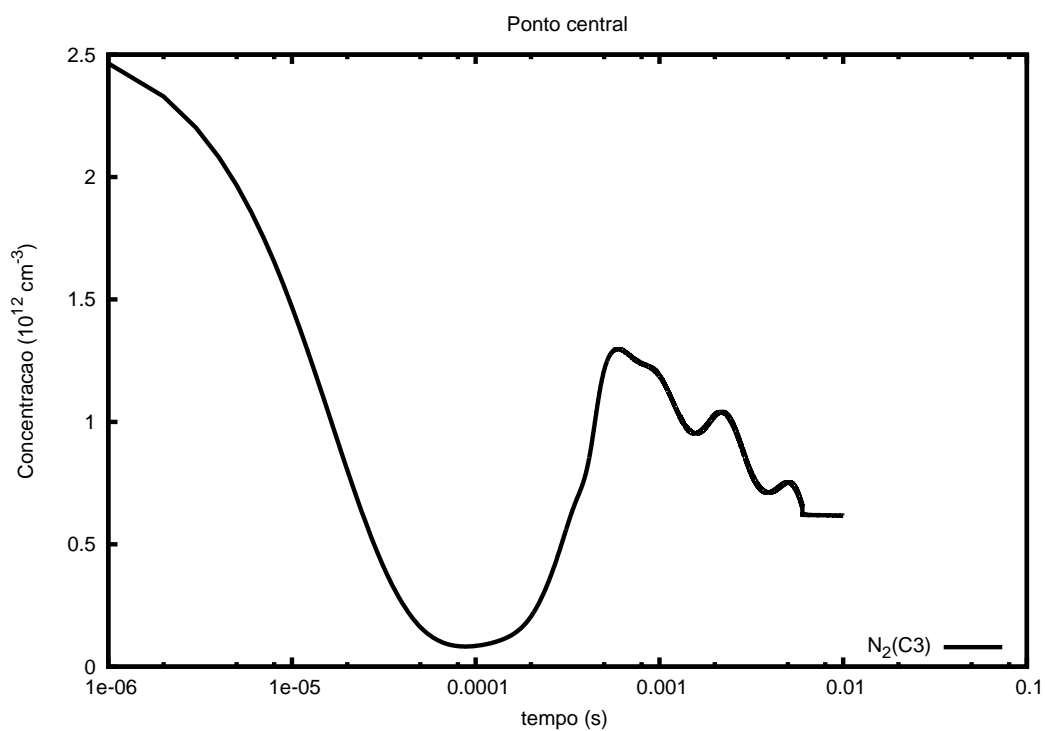


Figura C.14: Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_b, j_b)$)

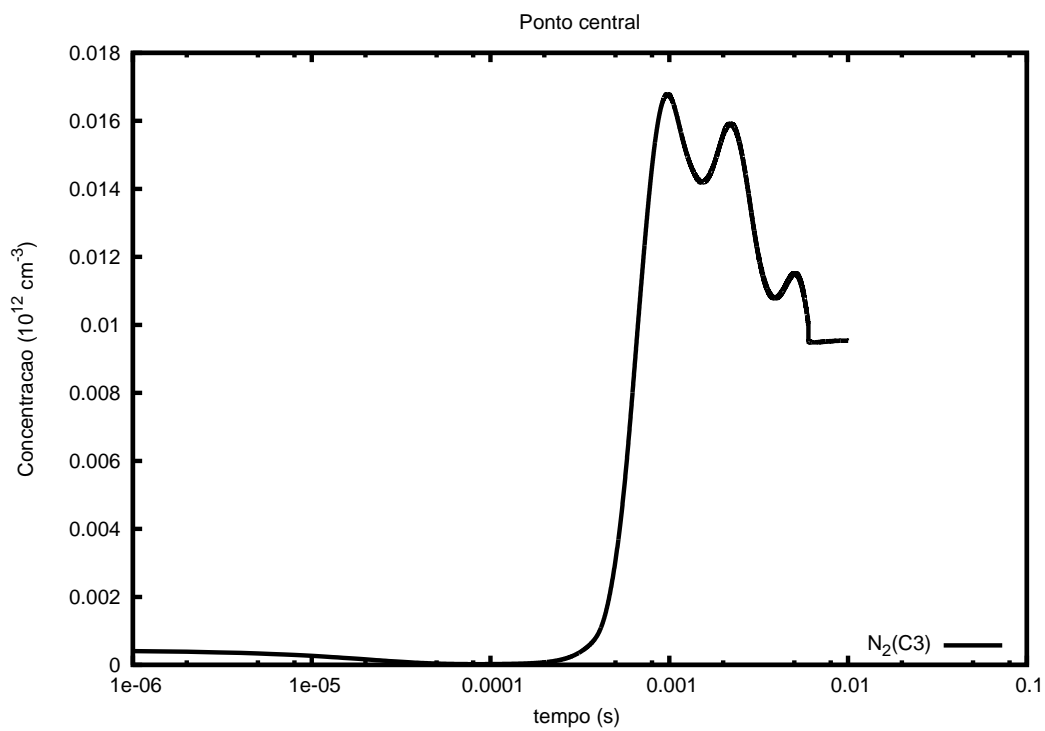


Figura C.15: Variação temporal da espécie $N_2(C3)$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

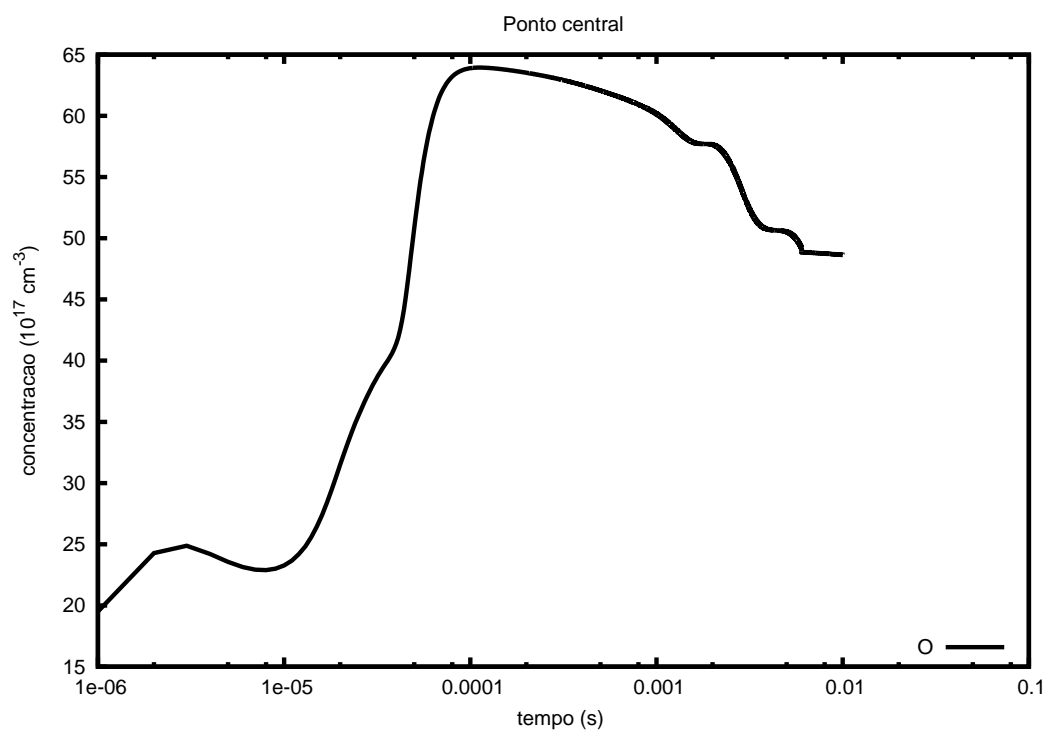


Figura C.16: Variação temporal da espécie O no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

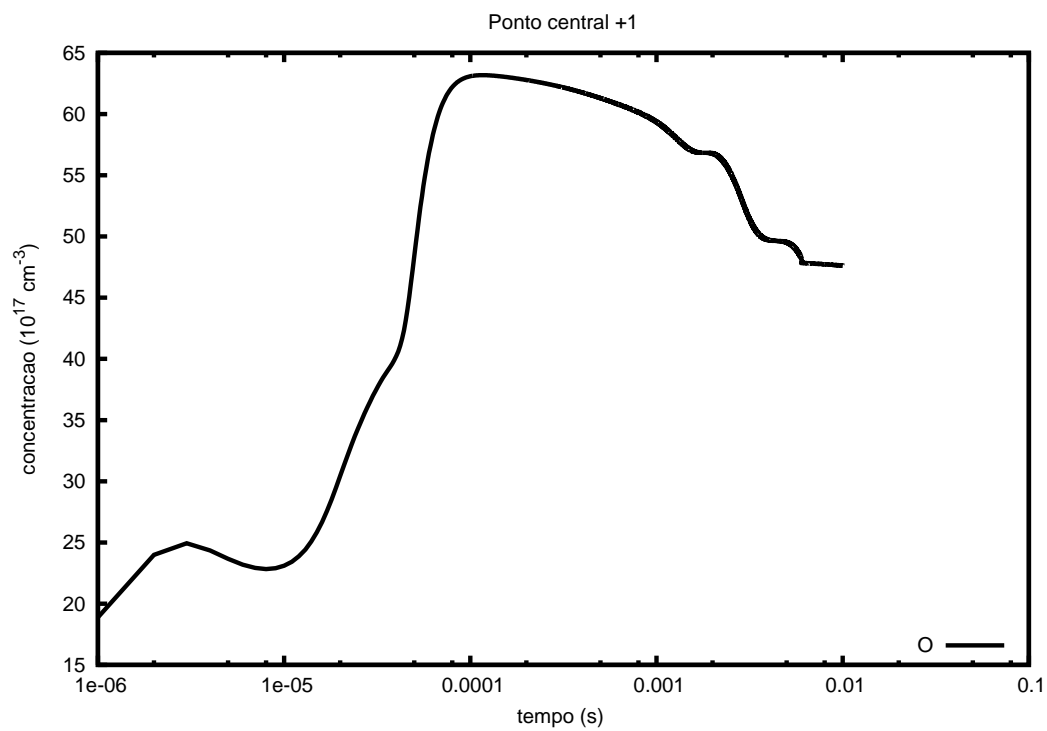


Figura C.17: Variação temporal da espécie O ($P(i_c, j_c + 1)$)

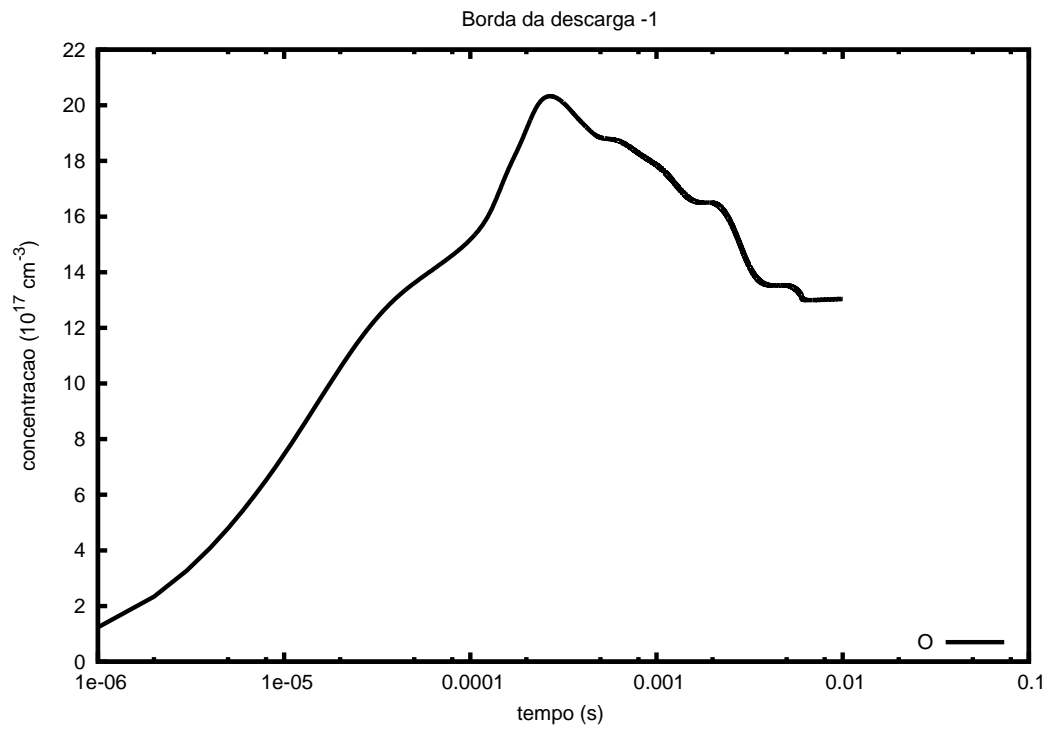


Figura C.18: Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b - 1)$)

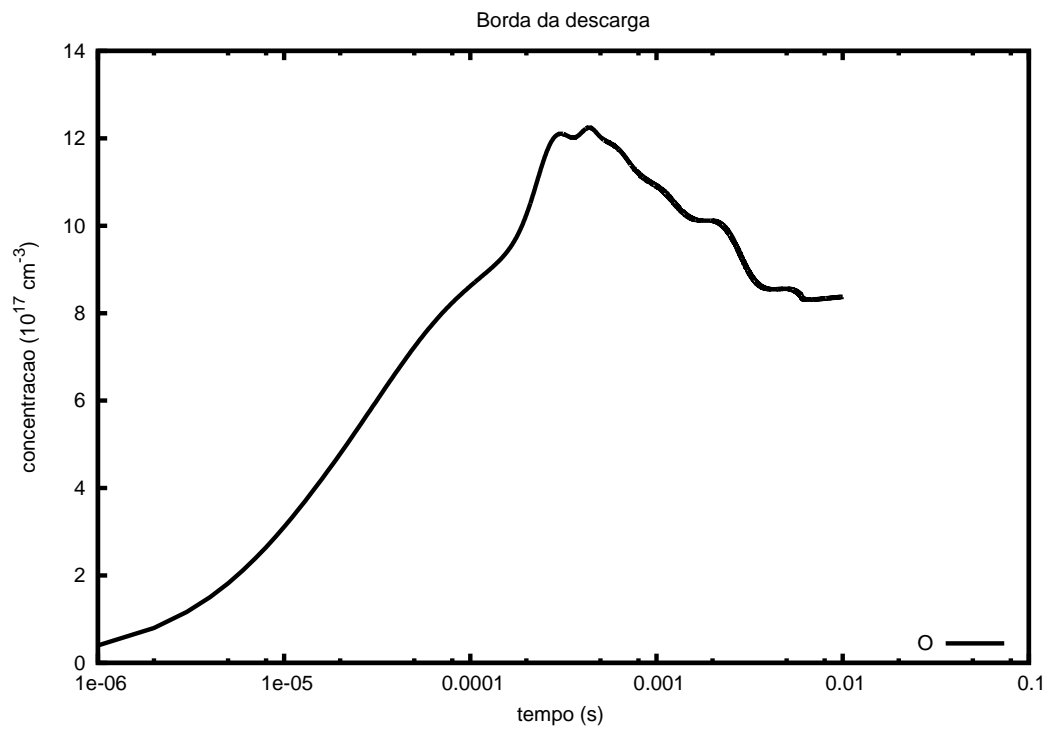


Figura C.19: Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b)$)

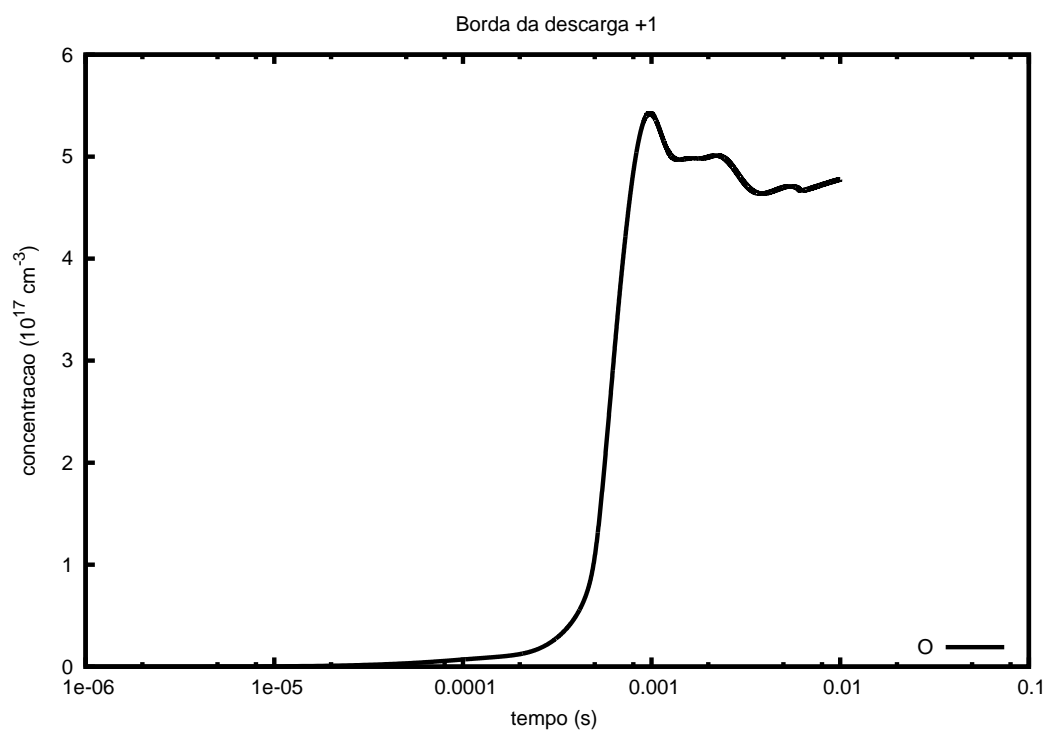


Figura C.20: Variação temporal da espécie O ($P(i_b, j_b + 1)$)

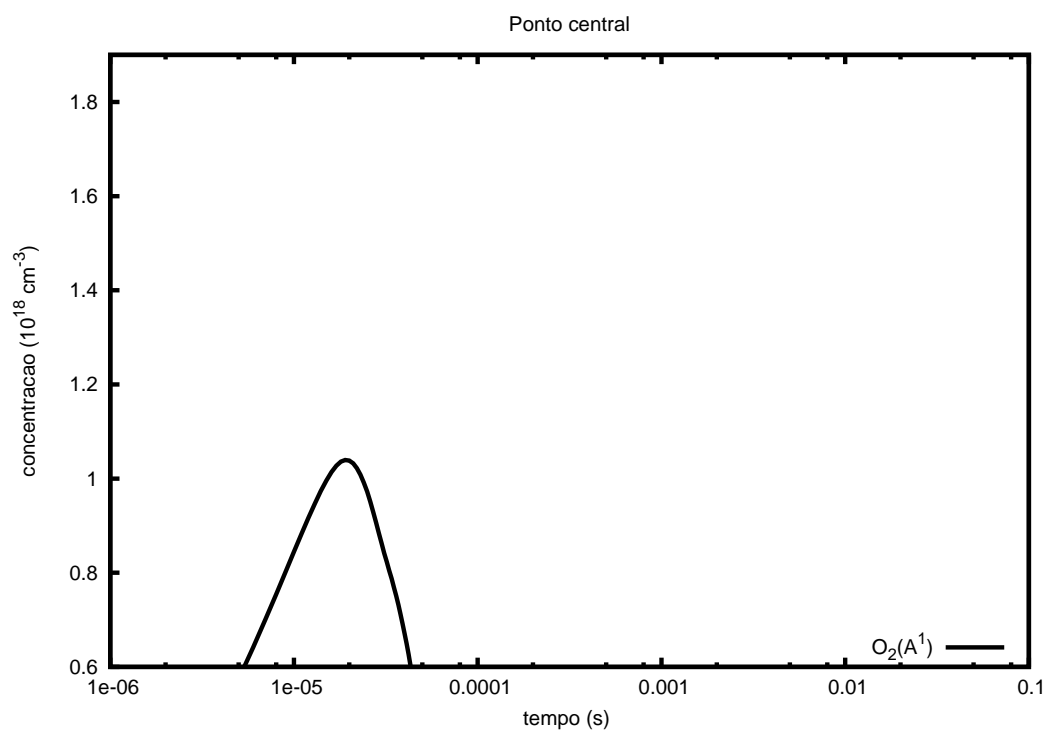


Figura C.21: Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

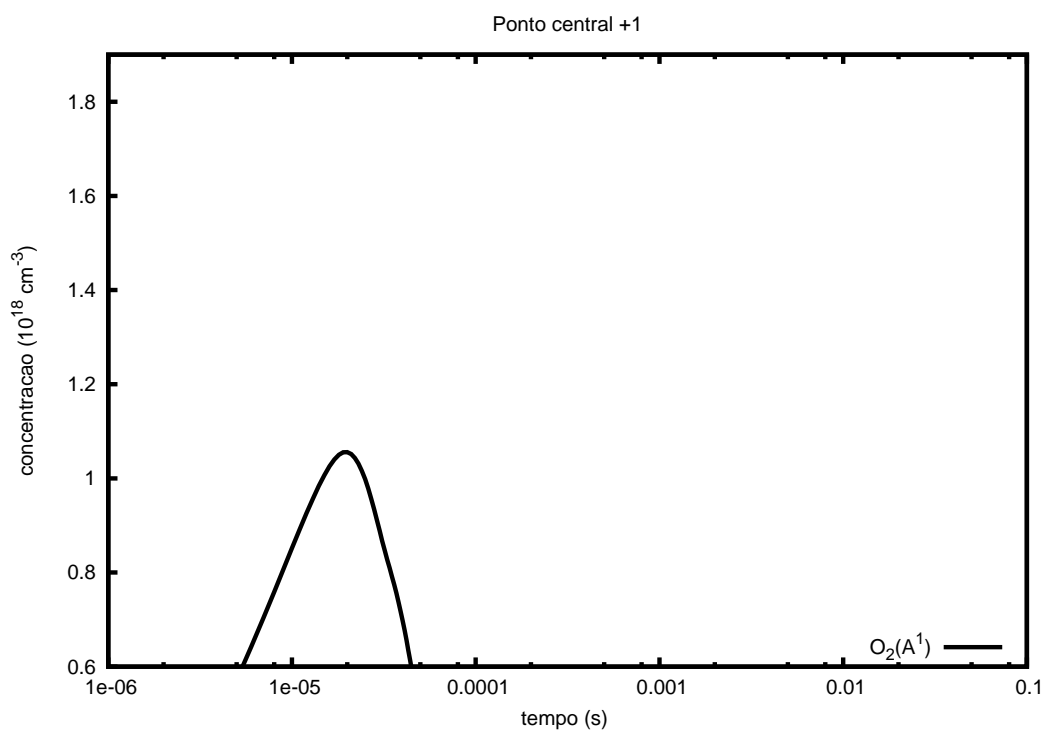


Figura C.22: Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

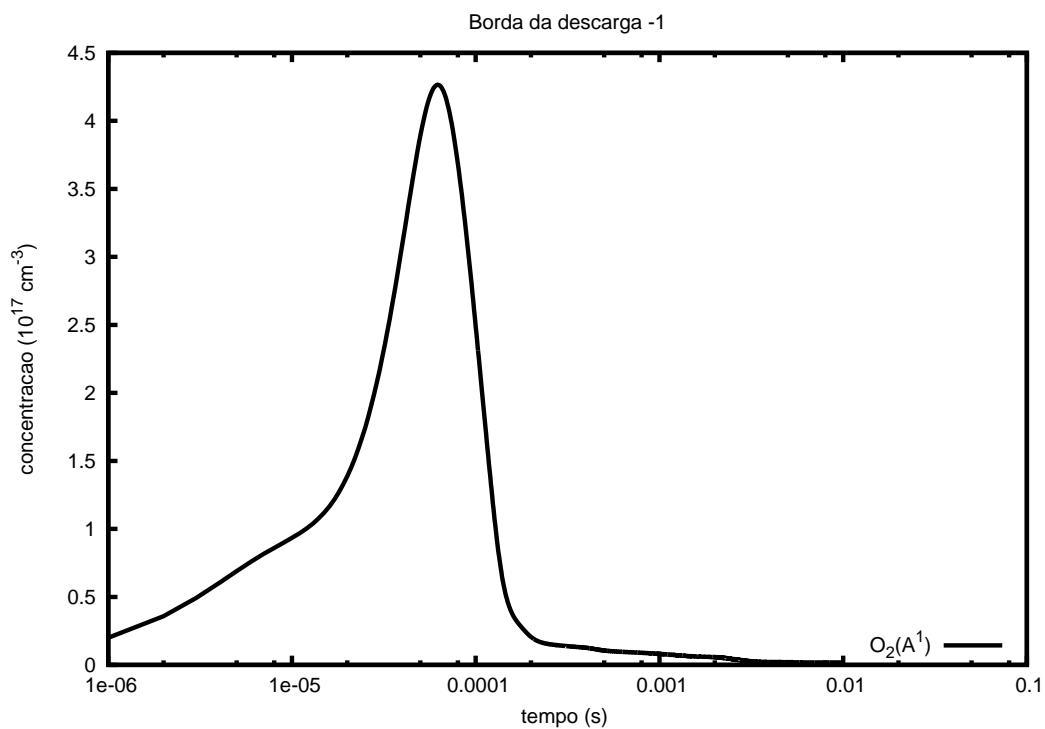


Figura C.23: Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

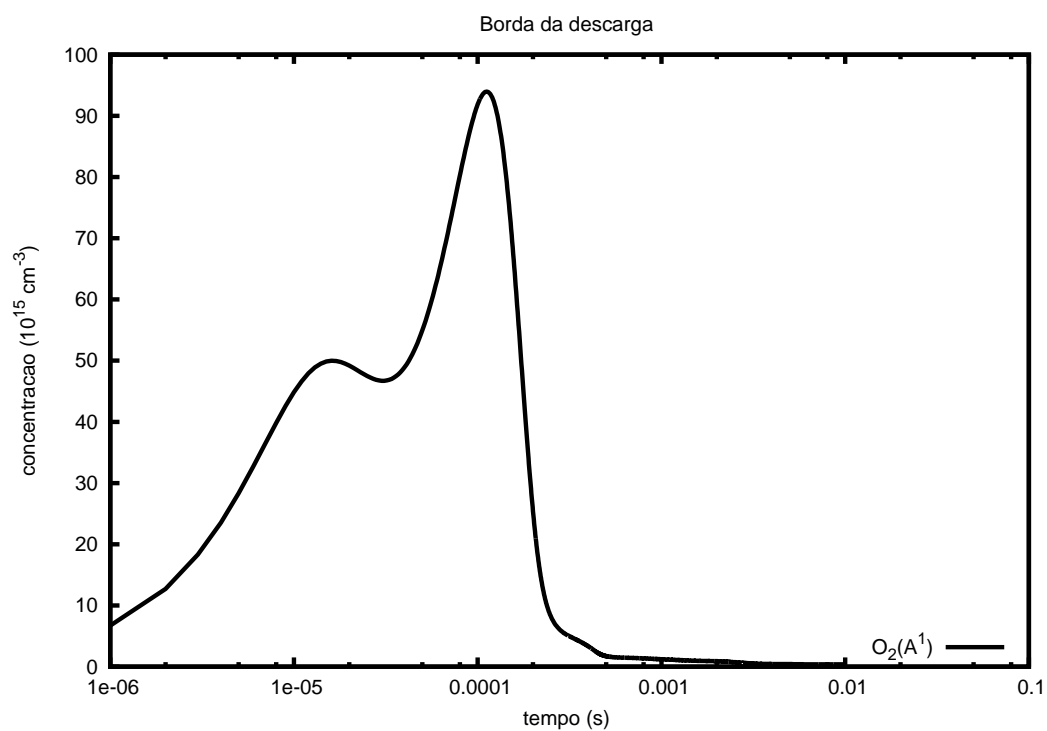


Figura C.24: Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b)$)

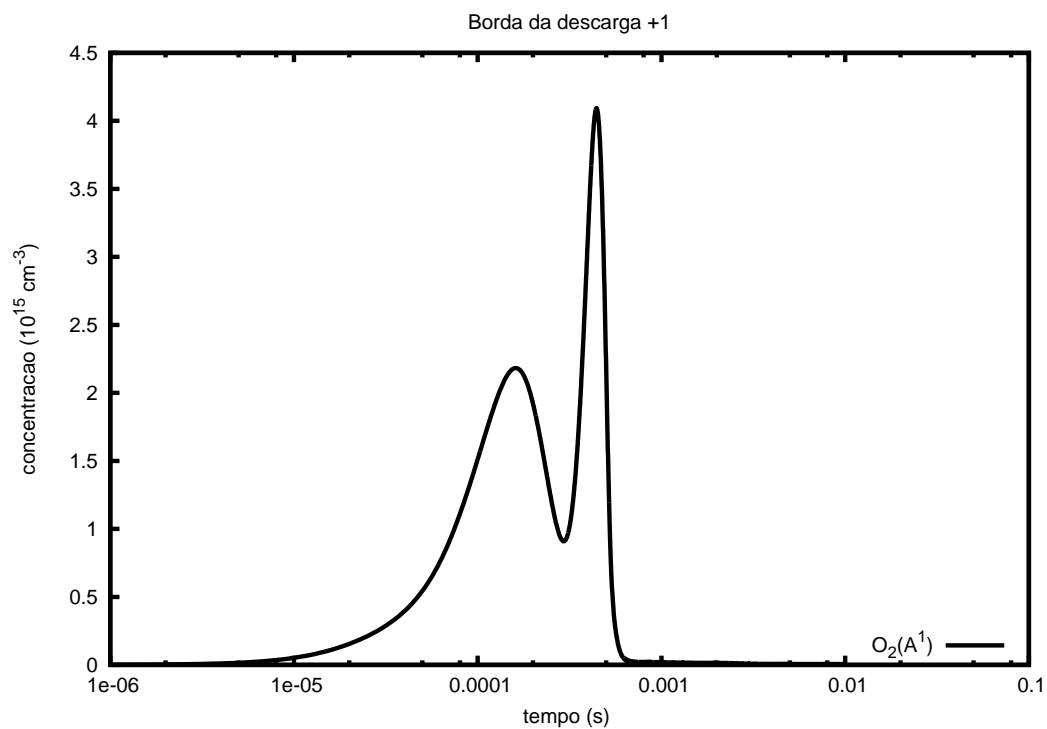


Figura C.25: Variação temporal da espécie $O_2(A1)$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

Analisou-se a variação temporal para a espécie O_3 , e os gráficos são mostrados nas figuras C.26, C.27, C.28, C.29 e C.30.

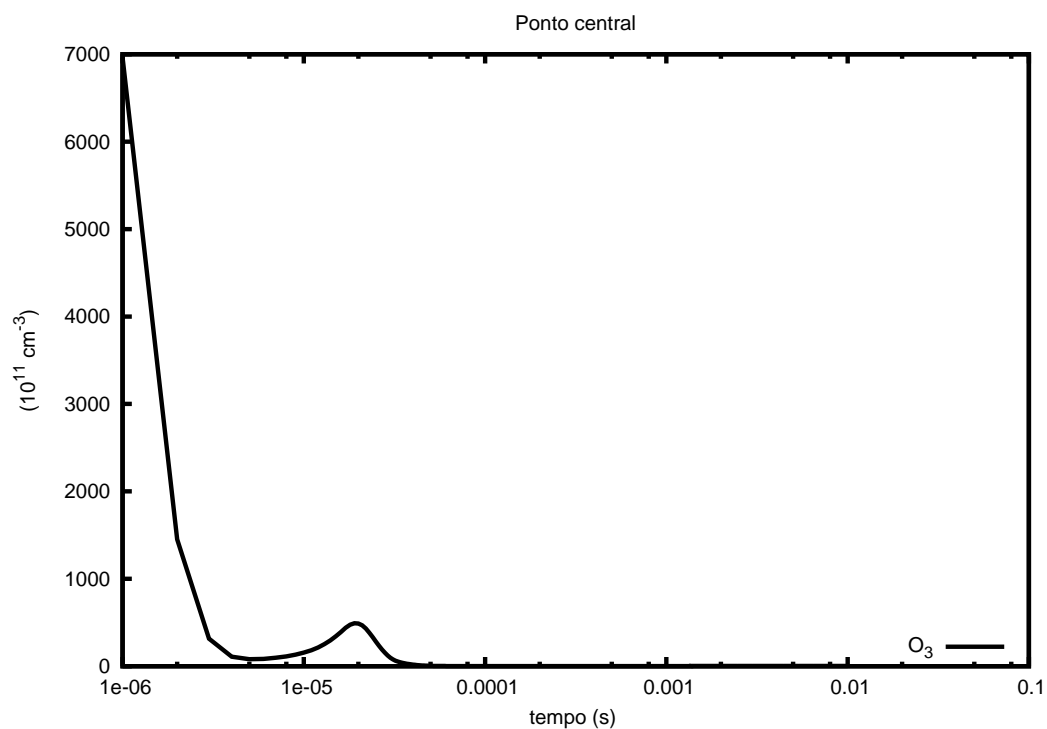


Figura C.26: Variação temporal da espécie O_3 no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

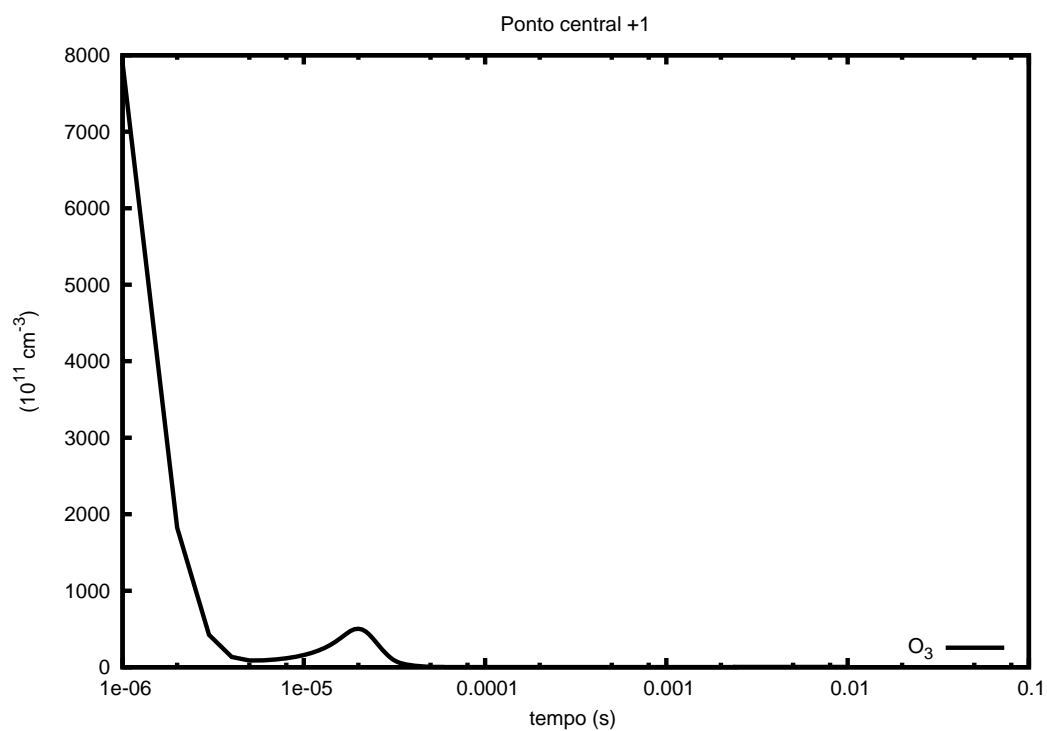


Figura C.27: Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_c, j_c + 1)$)

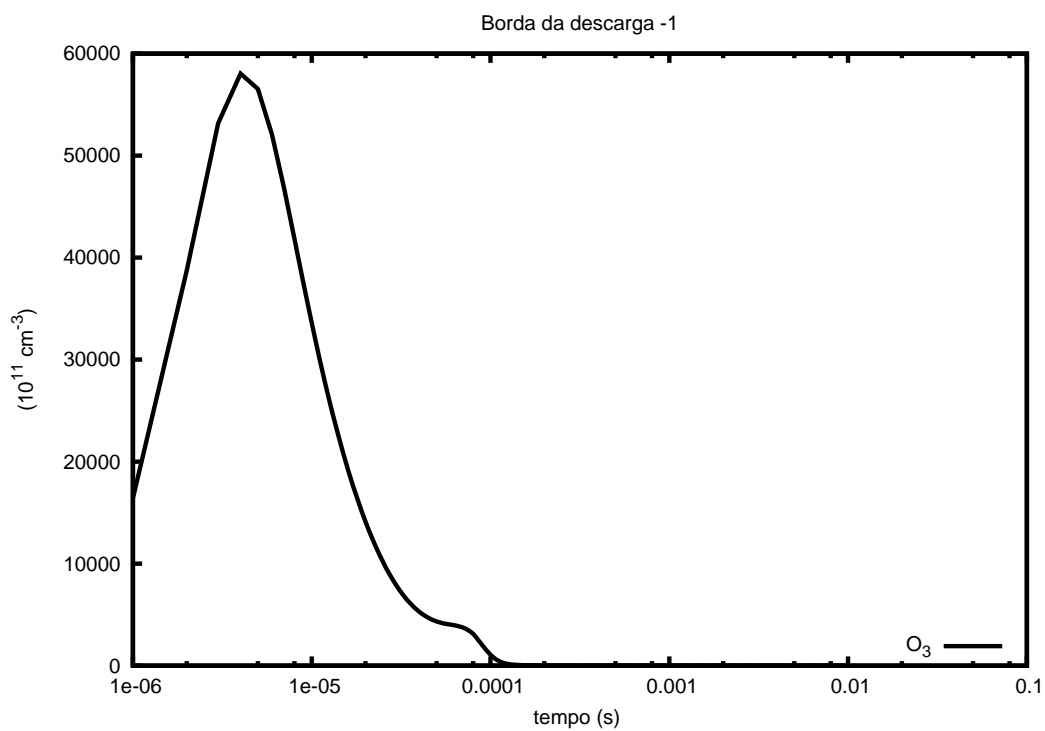


Figura C.28: Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b - 1)$)

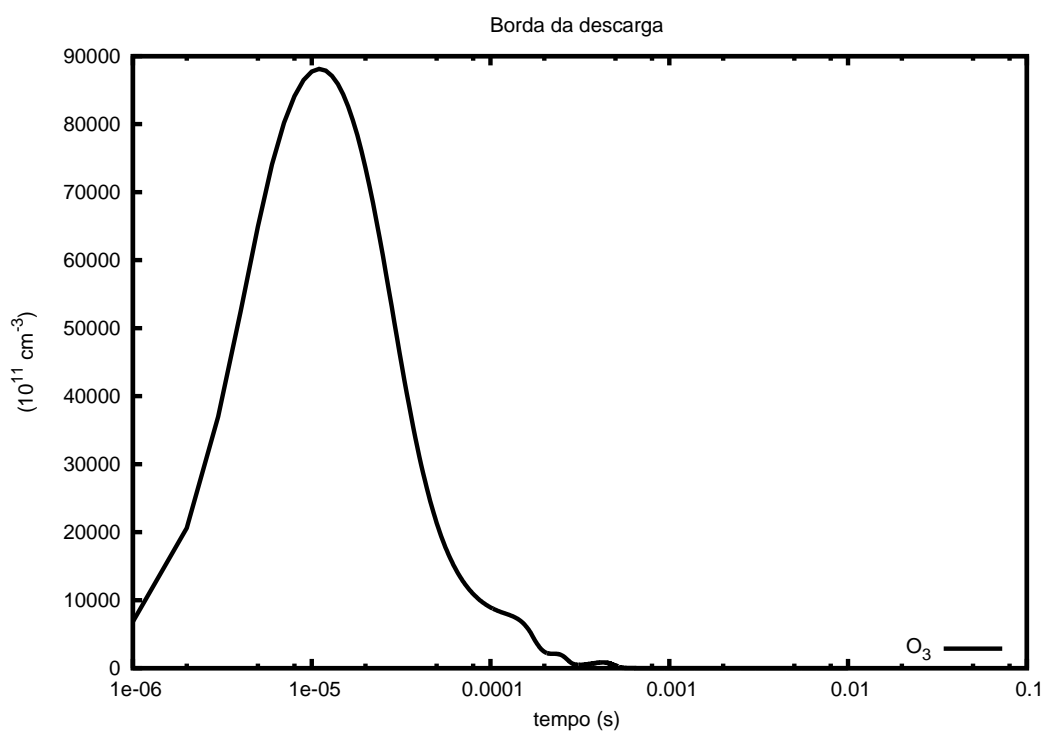


Figura C.29: Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b)$)

Analisou-se as populações dos estados vibracionais de N_2 e O_2 , e são mostradas das figuras C.31, C.32, C.33, C.34 e C.31.

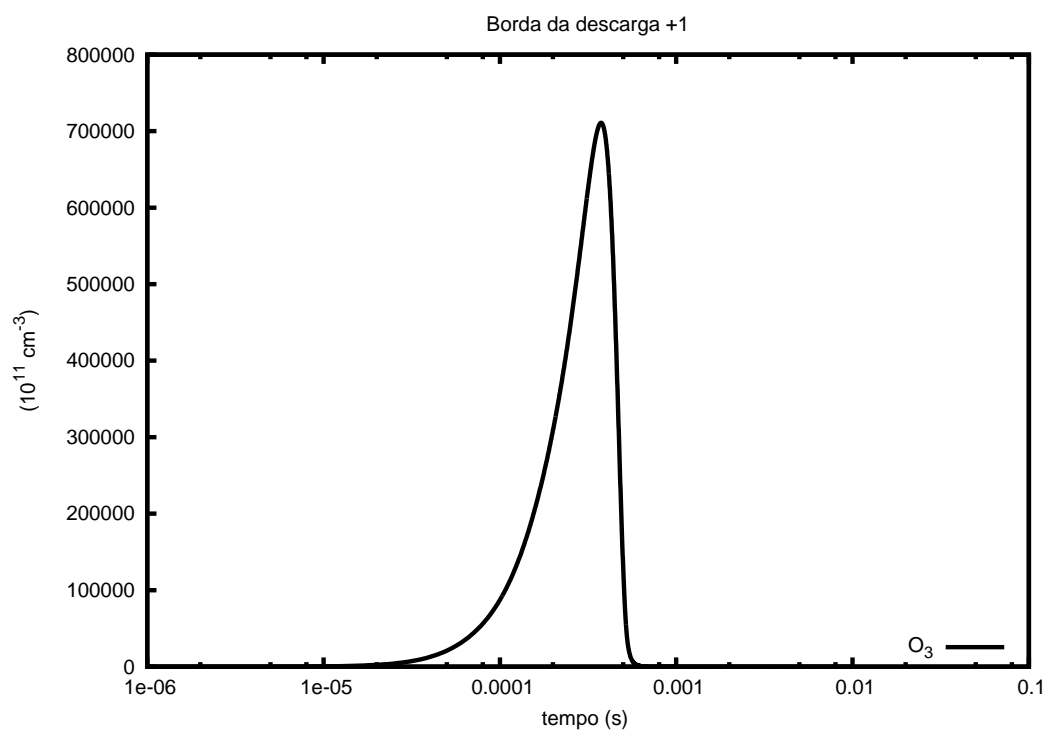


Figura C.30: Variação temporal da espécie O_3 ($P(i_b, j_b + 1)$)

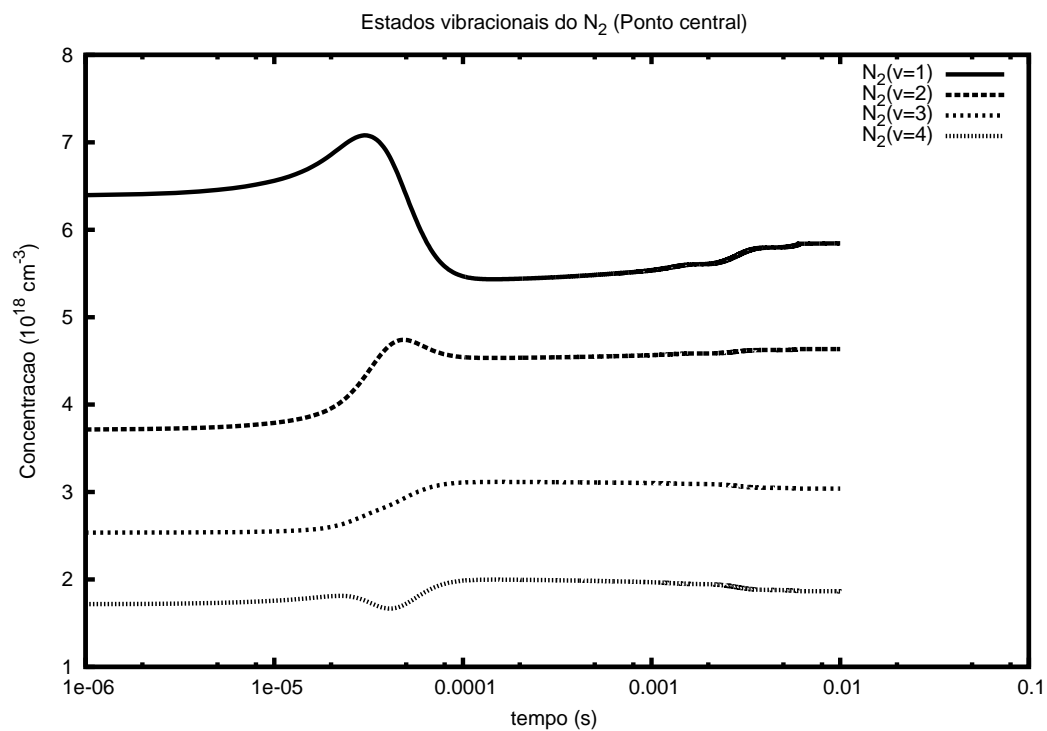


Figura C.31: Estados vibracionais do $\text{N}_2(0 - 4)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

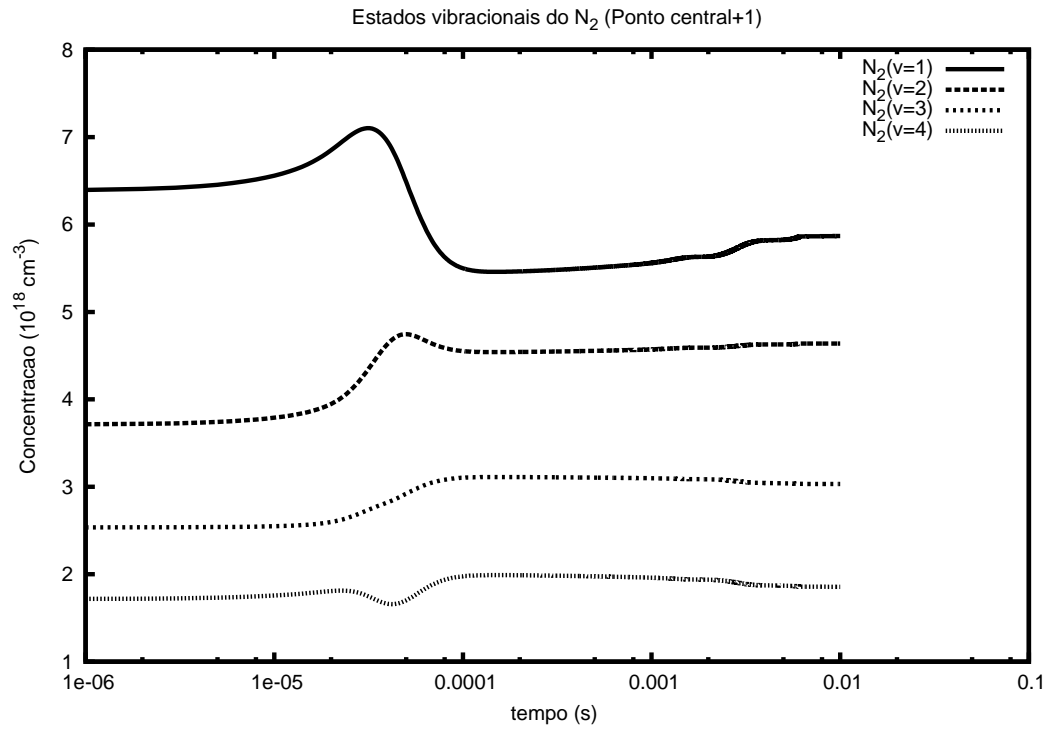


Figura C.32: Estados vibracionais do $N_2(0-4)$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

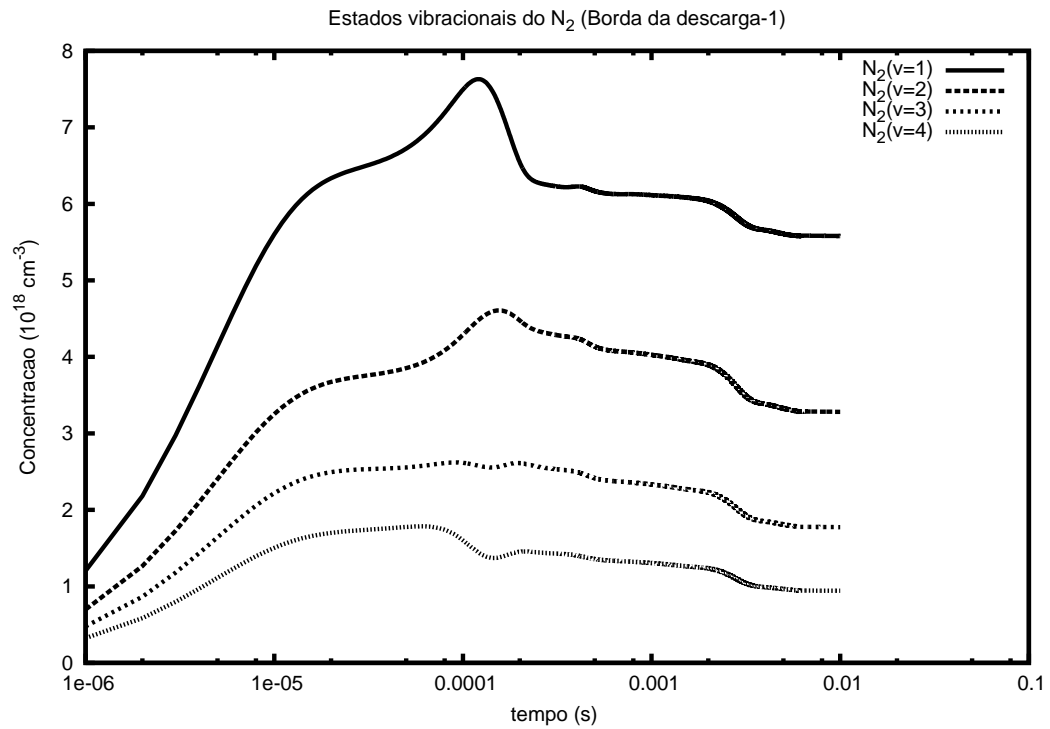


Figura C.33: Estados vibracionais do $N_2(0-4)$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

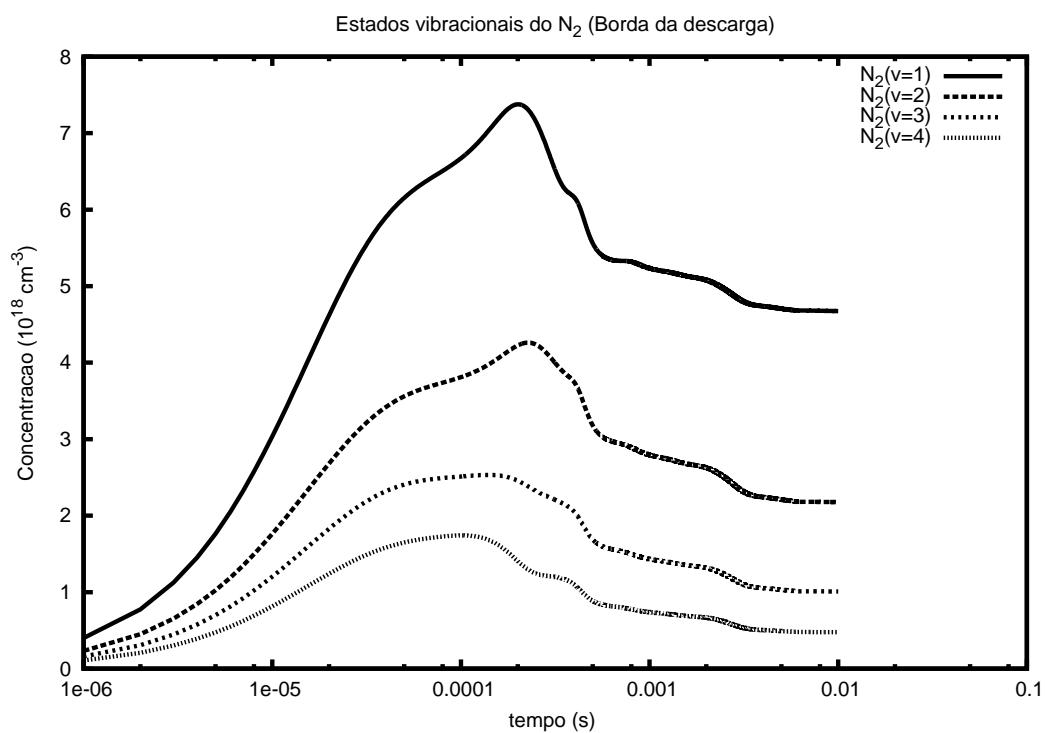


Figura C.34: Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b)$)

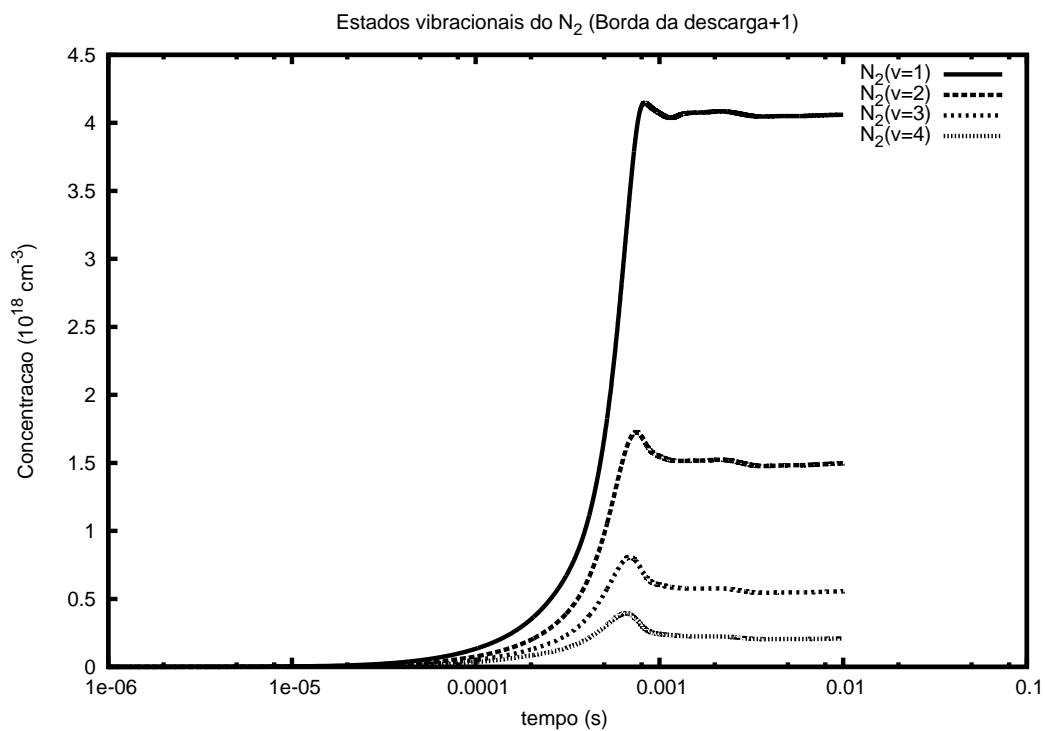


Figura C.35: Estados vibracionais do $N_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

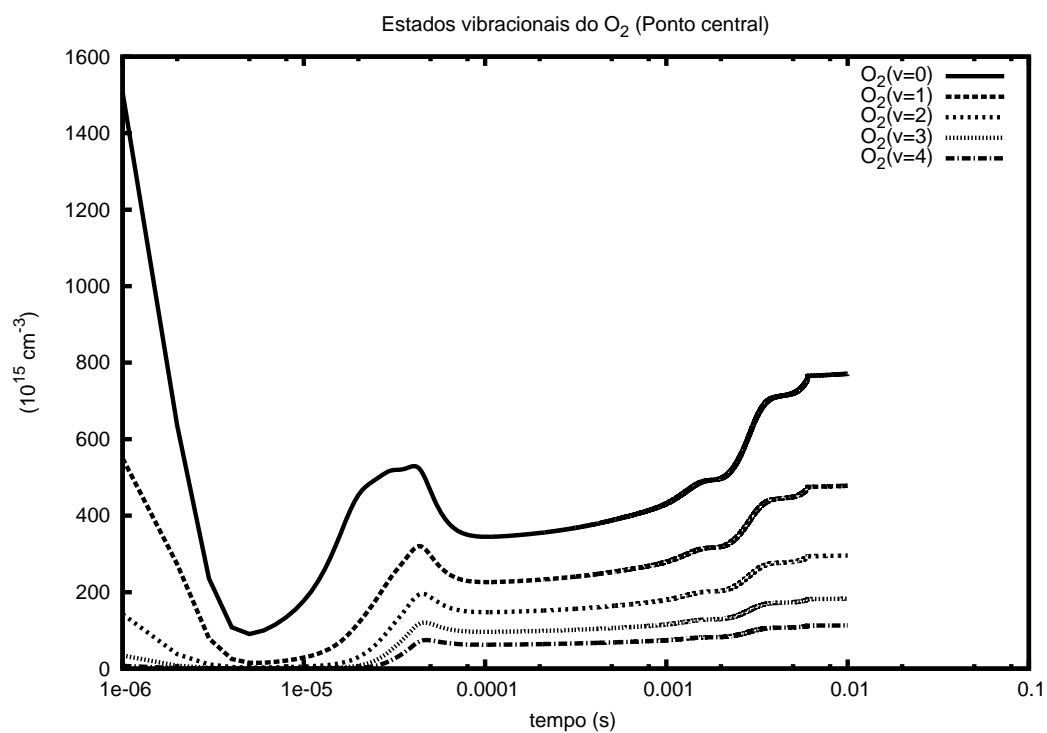


Figura C.36: Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ no centro da descarga ($P(i_c, j_c)$)

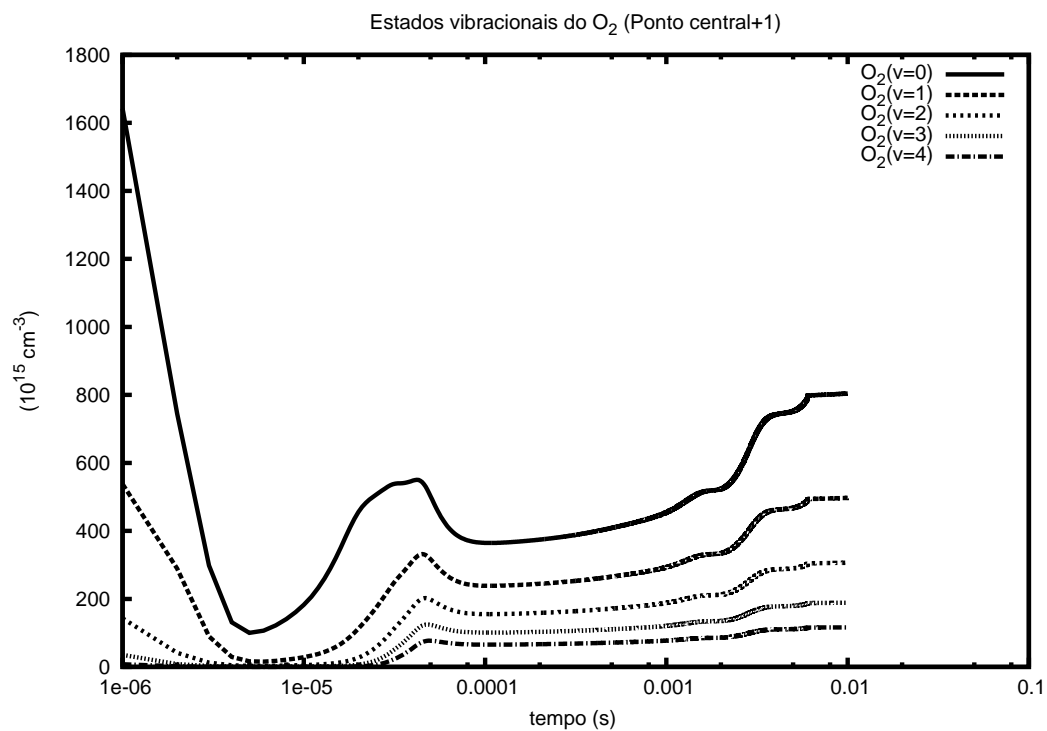


Figura C.37: Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_c, j_c + 1)$)

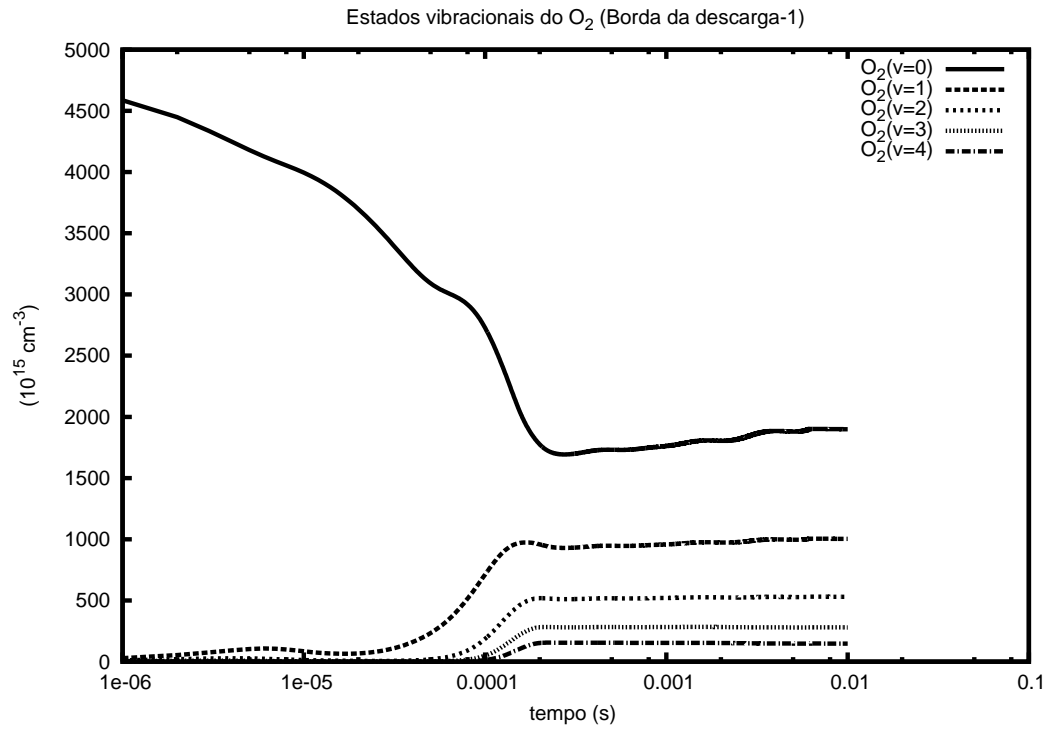


Figura C.38: Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b - 1)$)

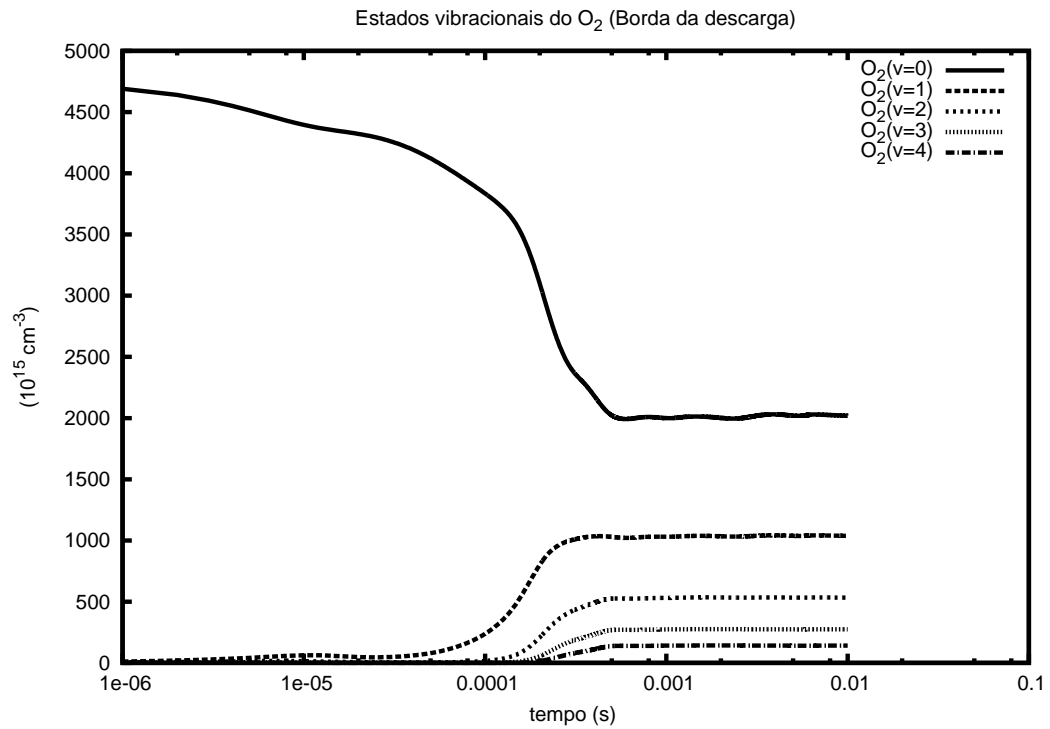


Figura C.39: Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b)$)

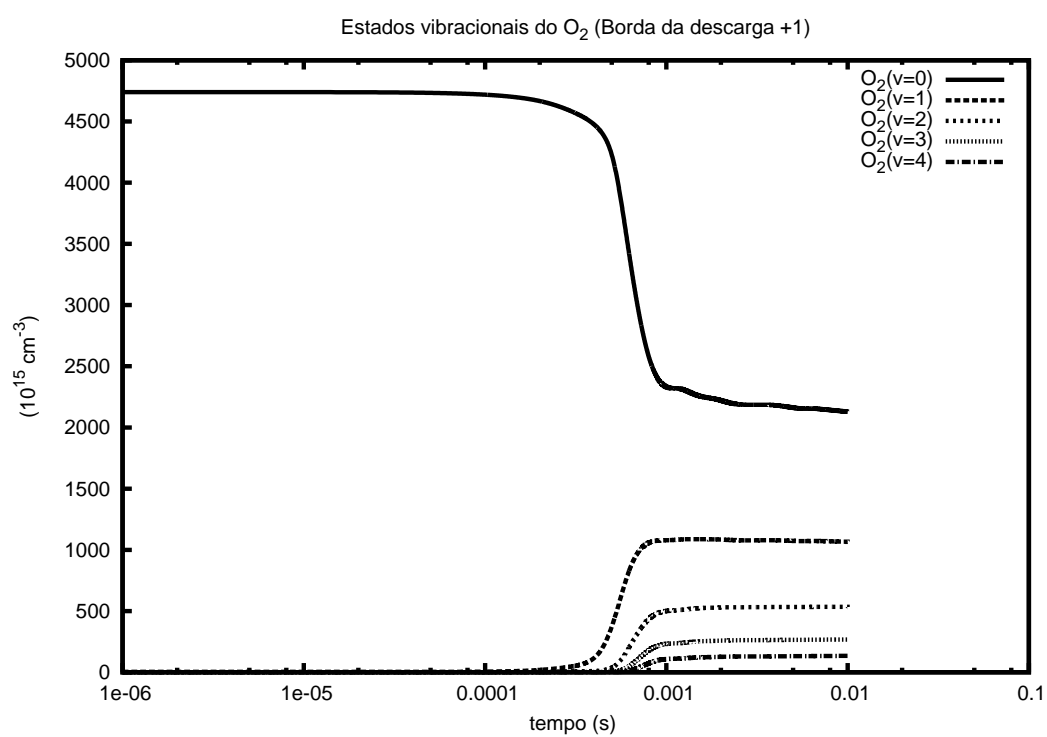


Figura C.40: Estados vibracionais do $O_2(0 - 4)$ ($P(i_b, j_b + 1)$)

APÊNDICE D - Ciclo químico da mistura N_2 e O_2

Será apresentado abaixo o ciclo químico utilizado no experimento utilizando mistura N_2 e O_2 , as reações e suas respectivas constantes estão separadas por ! respectivamente. Algumas abreviações foram utilizadas, e serão mostradas abaixo:

- *BOLSIG* $A \rightarrow B$ Constante de reação (calculada no BOLSIG)
- kVT Denotam diferentes constantes de reação usada no ciclo
- AN Denota quaisquer espécies neutras
- T_{effA} Denota a temperatura efetiva da espécie A
- T_{gas} Temperatura do gás
- T_e Temperatura eletrônica
- T_{ionA} Temperatura do ion A

| | |
|---|--|
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(v1)$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2 \rightarrow N_2(v1res)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(v2)$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2 \rightarrow N_2(v2)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(v3)$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2 \rightarrow N_2(v3)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(v4)$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2 \rightarrow N_2(v4)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(v5)$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2 \rightarrow N_2(v5)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(v6)$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2 \rightarrow N_2(v6)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(v7)$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2 \rightarrow N_2(v7)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(v8)$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2 \rightarrow N_2(v8)$ |
| $e + N_2(v1) \Rightarrow e + N_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2(v1) \rightarrow N_2$ |
| $e + N_2(v2) \Rightarrow e + N_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2(v2) \rightarrow N_2$ |
| $e + N_2(v3) \Rightarrow e + N_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2(v3) \rightarrow N_2$ |
| $e + N_2(v4) \Rightarrow e + N_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2(v4) \rightarrow N_2$ |
| $e + N_2(v5) \Rightarrow e + N_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2(v5) \rightarrow N_2$ |
| $e + N_2(v6) \Rightarrow e + N_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2(v6) \rightarrow N_2$ |
| $e + N_2(v7) \Rightarrow e + N_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2(v7) \rightarrow N_2$ |
| $e + N_2(v8) \Rightarrow e + N_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $N_2(v8) \rightarrow N_2$ |
| $e + O_2 \Rightarrow e + O_2(v1)$ | ! <i>BOLSIG</i> $O_2 \rightarrow O_2(v1)$ |
| $e + O_2 \Rightarrow e + O_2(v2)$ | ! <i>BOLSIG</i> $O_2 \rightarrow O_2(v2)$ |
| $e + O_2 \Rightarrow e + O_2(v3)$ | ! <i>BOLSIG</i> $O_2 \rightarrow O_2(v3)$ |
| $e + O_2 \Rightarrow e + O_2(v4)$ | ! <i>BOLSIG</i> $O_2 \rightarrow O_2(v4)$ |
| $e + O_2(v1) \Rightarrow e + O_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $O_2(v1) \rightarrow O_2$ |
| $e + O_2(v2) \Rightarrow e + O_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $O_2(v2) \rightarrow O_2$ |
| $e + O_2(v3) \Rightarrow e + O_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $O_2(v3) \rightarrow O_2$ |
| $e + O_2(v4) \Rightarrow e + O_2$ | ! <i>BOLSIG</i> $O_2(v4) \rightarrow O_2$ |
| $N_2(v1) + N_2 \Rightarrow N_2 + N_2$ | ! $kVT10N_2N_2 * 1.0d0$ |
| $N_2(v2) + N_2 \Rightarrow N_2(v1) + N_2$ | ! $kVT10N_2N_2 * 2.0d0$ |
| $N_2(v3) + N_2 \Rightarrow N_2(v2) + N_2$ | ! $kVT10N_2N_2 * 3.0d0$ |

| | |
|---|--|
| $N_2(v_4) + N_2 \Rightarrow N_2(v_3) + N_2$ | ! $kVT10N_2N_2 * 4.0d0$ |
| $N_2(v_5) + N_2 \Rightarrow N_2(v_4) + N_2$ | ! $kVT10N_2N_2 * 5.0d0$ |
| $N_2(v_6) + N_2 \Rightarrow N_2(v_5) + N_2$ | ! $kVT10N_2N_2 * 6.0d0$ |
| $N_2(v_7) + N_2 \Rightarrow N_2(v_6) + N_2$ | ! $kVT10N_2N_2 * 7.0d0$ |
| $N_2(v_8) + N_2 \Rightarrow N_2(v_7) + N_2$ | ! $kVT10N_2N_2 * 8.0d0$ |
| $N_2 + N_2 \Rightarrow N_2(v_1) + N_2$ | ! $kVT01N_2N_2 * 1.0d0$ |
| $N_2(v_1) + N_2 \Rightarrow N_2(v_2) + N_2$ | ! $kVT01N_2N_2 * 2.0d0$ |
| $N_2(v_2) + N_2 \Rightarrow N_2(v_3) + N_2$ | ! $kVT01N_2N_2 * 3.0d0$ |
| $N_2(v_3) + N_2 \Rightarrow N_2(v_4) + N_2$ | ! $kVT01N_2N_2 * 4.0d0$ |
| $N_2(v_4) + N_2 \Rightarrow N_2(v_5) + N_2$ | ! $kVT01N_2N_2 * 5.0d0$ |
| $N_2(v_5) + N_2 \Rightarrow N_2(v_6) + N_2$ | ! $kVT01N_2N_2 * 6.0d0$ |
| $N_2(v_6) + N_2 \Rightarrow N_2(v_7) + N_2$ | ! $kVT01N_2N_2 * 7.0d0$ |
| $N_2(v_7) + N_2 \Rightarrow N_2(v_8) + N_2$ | ! $kVT01N_2N_2 * 8.0d0$ |
| $N_2(v_1) + N \Rightarrow N_2 + N$ | ! $kVT10N_2N * 1.0d0$ |
| $N_2(v_2) + N \Rightarrow N_2(v_1) + N$ | ! $kVT10N_2N * 2.0d0$ |
| $N_2(v_3) + N \Rightarrow N_2(v_2) + N$ | ! $kVT10N_2N * 3.0d0$ |
| $N_2(v_4) + N \Rightarrow N_2(v_3) + N$ | ! $kVT10N_2N * 4.0d0$ |
| $N_2(v_5) + N \Rightarrow N_2(v_4) + N$ | ! $kVT10N_2N * 5.0d0$ |
| $N_2(v_6) + N \Rightarrow N_2(v_5) + N$ | ! $kVT10N_2N * 6.0d0$ |
| $N_2(v_7) + N \Rightarrow N_2(v_6) + N$ | ! $kVT10N_2N * 7.0d0$ |
| $N_2(v_8) + N \Rightarrow N_2(v_7) + N$ | ! $kVT10N_2N * 8.0d0$ |
| $N_2 + N \Rightarrow N_2(v_1) + N$ | ! $kVT01N_2N * 1.0d0$ |
| $N_2(v_1) + N \Rightarrow N_2(v_2) + N$ | ! $kVT01N_2N * 2.0d0$ |
| $N_2(v_2) + N \Rightarrow N_2(v_3) + N$ | ! $kVT01N_2N * 3.0d0$ |
| $N_2(v_3) + N \Rightarrow N_2(v_4) + N$ | ! $kVT01N_2N * 4.0d0$ |
| $N_2(v_4) + N \Rightarrow N_2(v_5) + N$ | ! $kVT01N_2N * 5.0d0$ |
| $N_2(v_5) + N \Rightarrow N_2(v_6) + N$ | ! $kVT01N_2N * 6.0d0$ |
| $N_2(v_6) + N \Rightarrow N_2(v_7) + N$ | ! $kVT01N_2N * 7.0d0$ |
| $N_2(v_7) + N \Rightarrow N_2(v_8) + N$ | ! $kVT01N_2N * 8.0d0$ |
| $N_2(v_1) + O \Rightarrow N_2 + O$ | ! $kVT10N_2O * 1.0d0$ |
| $N_2(v_2) + O \Rightarrow N_2(v_1) + O$ | ! $kVT10N_2O * 2.0d0$ |
| $N_2(v_3) + O \Rightarrow N_2(v_2) + O$ | ! $kVT10N_2O * 3.0d0$ |
| $N_2(v_4) + O \Rightarrow N_2(v_3) + O$ | ! $kVT10N_2O * 4.0d0$ |
| $N_2(v_5) + O \Rightarrow N_2(v_4) + O$ | ! $kVT10N_2O * 5.0d0$ |
| $N_2(v_6) + O \Rightarrow N_2(v_5) + O$ | ! $kVT10N_2O * 6.0d0$ |
| $N_2(v_7) + O \Rightarrow N_2(v_6) + O$ | ! $kVT10N_2O * 7.0d0$ |
| $N_2(v_8) + O \Rightarrow N_2(v_7) + O$ | ! $kVT10N_2O * 8.0d0$ |
| $N_2 + O \Rightarrow N_2(v_1) + O$ | ! $kVT01N_2O * 1.0d0$ |
| $N_2(v_1) + O \Rightarrow N_2(v_2) + O$ | ! $kVT01N_2O * 2.0d0$ |
| $N_2(v_2) + O \Rightarrow N_2(v_3) + O$ | ! $kVT01N_2O * 3.0d0$ |
| $N_2(v_3) + O \Rightarrow N_2(v_4) + O$ | ! $kVT01N_2O * 4.0d0$ |
| $N_2(v_4) + O \Rightarrow N_2(v_5) + O$ | ! $kVT01N_2O * 5.0d0$ |
| $N_2(v_5) + O \Rightarrow N_2(v_6) + O$ | ! $kVT01N_2O * 6.0d0$ |
| $N_2(v_6) + O \Rightarrow N_2(v_7) + O$ | ! $kVT01N_2O * 7.0d0$ |
| $N_2(v_7) + O \Rightarrow N_2(v_8) + O$ | ! $kVT01N_2O * 8.0d0$ |
| $O_2(v_1) + O_2 \Rightarrow O_2 + O_2$ | ! $kVT10O_2O_2 * 1.0d0$ |
| $O_2(v_2) + O_2 \Rightarrow O_2(v_1) + O_2$ | ! $kVT10O_2O_2 * 2.0d0$ |
| $O_2(v_3) + O_2 \Rightarrow O_2(v_2) + O_2$ | ! $kVT10O_2O_2 * 3.0d0$ |
| $O_2(v_4) + O_2 \Rightarrow O_2(v_3) + O_2$ | ! $kVT10O_2O_2 * 4.0d0$ |
| $O_2 + O_2 \Rightarrow O_2(v_1) + O_2$ | ! $kVT01O_2O_2 * 1.0d0$ |
| $O_2(v_1) + O_2 \Rightarrow O_2(v_2) + O_2$ | ! $kVT01O_2O_2 * 2.0d0$ |
| $O_2(v_2) + O_2 \Rightarrow O_2(v_3) + O_2$ | ! $kVT01O_2O_2 * 3.0d0$ |
| $O_2(v_3) + O_2 \Rightarrow O_2(v_4) + O_2$ | ! $kVT01O_2O_2 * 4.0d0$ |
| $O_2(v_1) + O \Rightarrow O_2 + O$ | ! $kVT10O_2O * 1.0d0$ |
| $O_2(v_2) + O \Rightarrow O_2(v_1) + O$ | ! $kVT10O_2O * 2.0d0$ |
| $O_2(v_3) + O \Rightarrow O_2(v_2) + O$ | ! $kVT10O_2O * 3.0d0$ |
| $O_2(v_4) + O \Rightarrow O_2(v_3) + O$ | ! $kVT10O_2O * 4.0d0$ |
| $O_2 + O \Rightarrow O_2(v_1) + O$ | ! $kVT01O_2O * 1.0d0$ |
| $O_2(v_1) + O \Rightarrow O_2(v_2) + O$ | ! $kVT01O_2O * 2.0d0$ |
| $O_2(v_2) + O \Rightarrow O_2(v_3) + O$ | ! $kVT01O_2O * 3.0d0$ |
| $O_2(v_3) + O \Rightarrow O_2(v_4) + O$ | ! $kVT01O_2O * 4.0d0$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(A3)$ | ! $BOLSIG N_2 \rightarrow N_2(A3)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(A3)$ | ! $BOLSIG N_2 \rightarrow N_2(A3, v5 - 9)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(A3)$ | ! $BOLSIG N_2 \rightarrow N_2(A3, v10 -)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(B3)$ | ! $BOLSIG N_2 \rightarrow N_2(B3)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(B3)$ | ! $BOLSIG N_2 \rightarrow N_2(W3)$ |

| | |
|---|---|
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(B3)$ | ! BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(B'3)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(a'1)$ | ! BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(a'1)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(a'1)$ | ! BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(a1)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(a'1)$ | ! BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(w1)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(C3)$ | ! BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(C3)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(C3)$ | ! BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(E3)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N_2(C3)$ | ! BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(a''1)$ |
| $e + N_2 \Rightarrow e + N + N(2D)$ | ! BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(SUM)$ |
| $e + O_2 \Rightarrow e + O_2(a1)$ | ! BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(a1)$ |
| $e + O_2 \Rightarrow e + O_2(b1)$ | ! BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(b1)$ |
| $e + O_2 \Rightarrow e + O_2(4.5eV)$ | ! BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(4.5eV)$ |
| $e + O_2 \Rightarrow e + O + O$ | ! BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(6.0eV)$ |
| $e + O_2 \Rightarrow e + O + O(1D)$ | ! BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(8.4eV)$ |
| $e + O_2 \Rightarrow e + O + O(1S)$ | ! BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(9.97eV)$ |
| $e + O \Rightarrow e + O(1D)$ | ! BOLSIG $O \rightarrow O(1D)$ |
| $e + O \Rightarrow e + O(1S)$ | ! BOLSIG $O \rightarrow O(1S)$ |
| $e + N_2(A3) \Rightarrow e + N_2$ | ! BOLSIG $N_2(A3) \rightarrow N_2$ |
| $e + O_2(a1) \Rightarrow e + O_2$ | ! BOLSIG $O_2(a1) \rightarrow O_2$ |
| $e + N + 14.5d0eV \Rightarrow e + e + N^+$ | ! BOLSIG $N \rightarrow N^+$ |
| $e + O + 9.26d0eV \Rightarrow e + e + O^+$ | ! BOLSIG $O \rightarrow O^+$ |
| $e + N_2 + 15.6d0eV \Rightarrow e + e + N_2^+$ | ! BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2^+$ |
| $e + O_2 + 12.06d0eV \Rightarrow e + e + O_2^+$ | ! BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2^+$ |
| $e + NO + 9.26d0eV \Rightarrow e + e + NO^+$ | ! BOLSIG $NO \rightarrow NO^+$ |
| $e + N_2O + 12.89d0eV \Rightarrow e + e + N_2O^+$ | ! BOLSIG $N_2O \rightarrow N_2O^+$ |
| $e + N_2^+ \Rightarrow N + N + 5.804d0eV$ | ! $1.8d - 7 * (300.0d0/Te) ** 0.39 * 0.50d0$ |
| $e + N_2^+ \Rightarrow N + N(2D) + 3.404d0eV$ | ! $1.8d - 7 * (300.0d0/Te) ** 0.39 * 0.45d0$ |
| $e + N_2^+ \Rightarrow N + N(2P) + 2.204d0eV$ | ! $1.8d - 7 * (300.0d0/Te) ** 0.39 * 0.05d0$ |
| $e + O_2^+ \Rightarrow O + O + 6.894d0eV$ | ! $2.7d - 7 * (300.0d0/Te) ** 0.7 * 0.55d0$ |
| $e + O_2^+ \Rightarrow O + O(1D) + 2.343d0eV$ | ! $2.7d - 7 * (300.0d0/Te) ** 0.7 * 0.40d0$ |
| $e + O_2^+ \Rightarrow O + O(1S) + 2.702d0eV$ | ! $2.7d - 7 * (300.0d0/Te) ** 0.7 * 0.05d0$ |
| $e + NO^+ \Rightarrow O + N + 1.779d0eV$ | ! $4.2d - 7 * (300.0d0/Te) ** 0.85 * 0.20d0$ |
| $e + NO^+ + 2.936d0eV \Rightarrow O + N(2D)$ | ! $4.2d - 7 * (300.0d0/Te) ** 0.85 * 0.80d0$ |
| $e + N3^+ \Rightarrow N_2 + N + 16.052d0eV$ | ! $2.0d - 7 * (300.0d0/Te) ** 0.5$ |
| $e + N4^+ \Rightarrow N_2 + N_2 + 14.750d0eV$ | ! $2.3d - 6 * (300.0d0/Te) ** 0.53$ |
| $e + N_2O^+ \Rightarrow N_2 + O + 10.307d0eV$ | ! $2.0d - 7 * (300.0d0/Te) ** 0.5$ |
| $e + NO_2^+ \Rightarrow NO + O + 3.354d0eV$ | ! $2.0d - 7 * (300.0d0/Te) ** 0.5$ |
| $e + O_4^+ \Rightarrow O_2 + O_2$ | ! $1.4d - 6 * (300.0d0/Te) ** 0.5$ |
| $e + O_2^+ N_2 \Rightarrow O_2 + N_2$ | ! $1.3d - 6 * (300.0d0/Te) ** 0.5$ |
| $e + N^+ + e \Rightarrow N + e$ | ! $7.0d - 20 * (300.0d0/Te) ** 4.5$ |
| $e + O^+ + e \Rightarrow O + e$ | ! $7.0d - 20 * (300.0d0/Te) ** 4.5$ |
| $e + N^+ + AN \Rightarrow N + AN$ | ! $6.0d - 27 * (300.0d0/Te) ** 1.5$ |
| $e + O^+ + AN \Rightarrow O + AN$ | ! $6.0d - 27 * (300.0d0/Te) ** 1.5$ |
| $e + O_2 \Rightarrow O^- + O$ | ! BOLSIG $O_2 \rightarrow O^- + O$ |
| $e + NO_2 \Rightarrow O^- + NO$ | ! $1.0d - 11$ |
| $e + O + O_2 \Rightarrow O^- + O_2$ | ! $1.0d - 31$ |
| $e + O + O_2 \Rightarrow O_2^- + O$ | ! $1.0d - 31$ |
| $e + O_3 + AN \Rightarrow O_3^- + AN$ | ! $1.0d - 31$ |
| $e + NO + AN \Rightarrow NO^- + AN$ | ! $8.0d - 31$ |
| $e + N_2O + AN \Rightarrow N_2O^- + AN$ | ! $6.0d - 33$ |
| $e + O_2 + N_2 \Rightarrow O_2^- + N_2$ | ! $1.1d - 31 * (300.0d0/Te) ** 2 * exp(-70.0d0/Tgas) * exp(1500.0d0 * (Te - Tgas)/(Te * Tgas))$ |
| $O^- + O \Rightarrow O_2 + e$ | ! $1.4d - 10$ |
| $O^- + N \Rightarrow NO + e$ | ! $2.6d - 10$ |
| $O^- + NO \Rightarrow NO_2 + e$ | ! $2.6d - 10$ |
| $O^- + N_2 \Rightarrow N_2O + e$ | ! $5.0d - 13$ |
| $O^- + O_2 \Rightarrow O_3 + e$ | ! $5.0d - 15$ |
| $O^- + O_2(a1) \Rightarrow O_3 + e$ | ! $3.0d - 10$ |
| $O^- + O_2(b1) \Rightarrow O + O_2 + e$ | ! $6.9d - 10$ |
| $O^- + N_2(A3) \Rightarrow O + N_2 + e$ | ! $2.2d - 9$ |
| $O^- + N_2(B3) \Rightarrow O + N_2 + e$ | ! $1.9d - 9$ |
| $O^- + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2 + e$ | ! $3.0d - 10$ |
| $O_2^- + O \Rightarrow O_3 + e$ | ! $1.5d - 10$ |
| $O_2^- + N \Rightarrow NO_2 + e$ | ! $5.0d - 10$ |
| $O_2^- + O_2 \Rightarrow O_2 + O_2 + e$ | ! $2.7d - 10 * (TeffN_2/300.0d0) ** 0.5 * exp(-5590.0d0/TeffN_2)$ |
| $O_2^- + O_2(a1) \Rightarrow O_2 + O_2 + e$ | ! $2.0d - 10$ |
| $O_2^- + O_2(b1) \Rightarrow O_2 + O_2 + e$ | ! $3.6d - 10$ |
| $O_2^- + N_2 \Rightarrow O_2 + N_2 + e$ | ! $1.9d - 12 * (TeffN_2/300.0d0) ** 0.5 * exp(-4990.0d0/TeffN_2)$ |

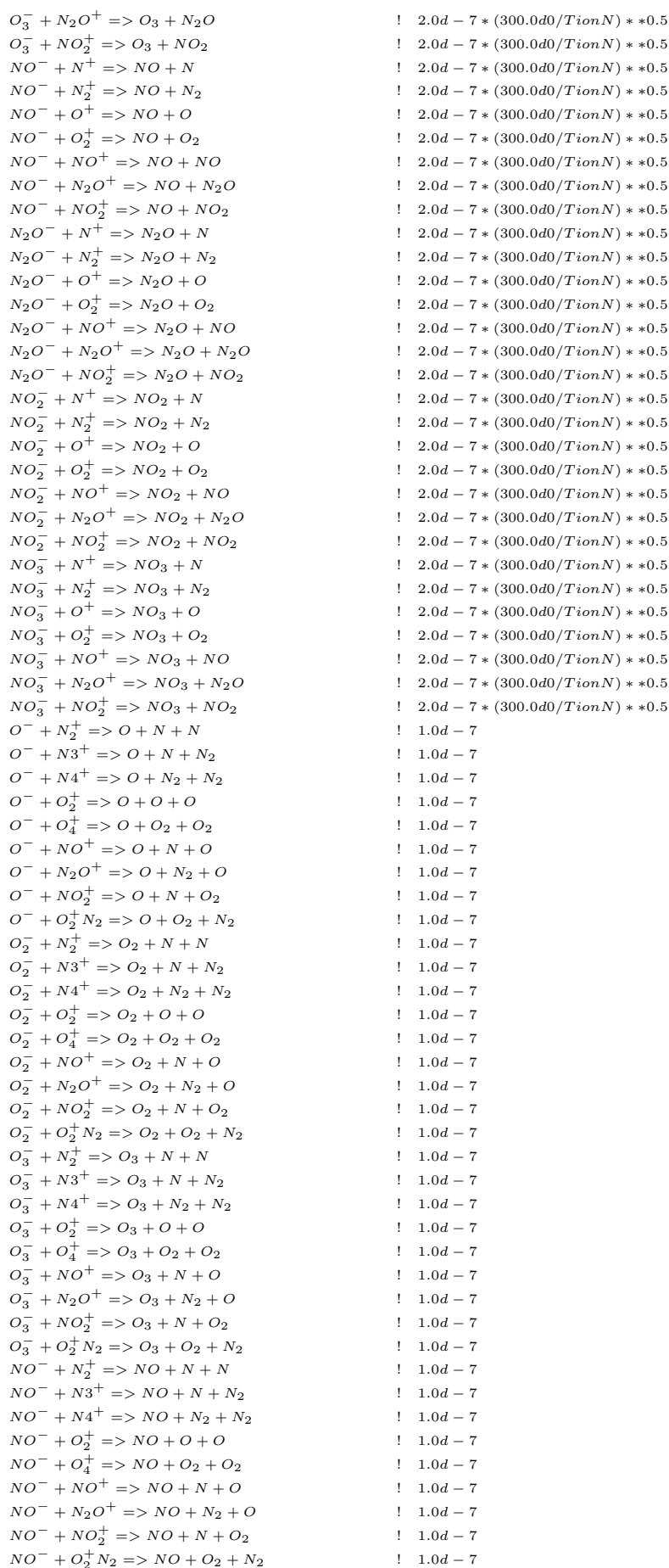
| | |
|---|---------------------------------------|
| $O_2^- + N_2(A3) \Rightarrow O_2 + N_2 + e$ | ! 2.1d - 9 |
| $O_2^- + N_2(B3) \Rightarrow O_2 + N_2 + e$ | ! 2.5d - 9 |
| $O_3^- + O \Rightarrow O_2 + O_2 + e$ | ! 3.0d - 10 |
| $NO^- + N \Rightarrow N_2O + e$ | ! 5.0d - 10 |
| $O_3^- + N \Rightarrow NO + O_2 + e$ | ! 5.0d - 10 |
| $N_2O^- + N \Rightarrow NO + N_2 + e$ | ! 5.0d - 10 |
| $NO_2^- + N \Rightarrow NO + NO + e$ | ! 5.0d - 10 |
| $NO_3^- + N \Rightarrow NO + NO_2 + e$ | ! 5.0d - 10 |
| $NO^- + O \Rightarrow NO_2 + e$ | ! 1.5d - 10 |
| $N_2O^- + O \Rightarrow NO + NO + e$ | ! 1.5d - 10 |
| $NO_2^- + O \Rightarrow NO + O_2 + e$ | ! 1.5d - 10 |
| $NO_3^- + O \Rightarrow NO + O_3 + e$ | ! 1.5d - 10 |
| $O_3^- + N_2(A3) \Rightarrow O_3 + N_2 + e$ | ! 2.1d - 9 |
| $NO^- + N_2(A3) \Rightarrow NO + N_2 + e$ | ! 2.1d - 9 |
| $N_2O^- + N_2(A3) \Rightarrow N_2O + N_2 + e$ | ! 2.1d - 9 |
| $NO_2^- + N_2(A3) \Rightarrow NO_2 + N_2 + e$ | ! 2.1d - 9 |
| $NO_3^- + N_2(A3) \Rightarrow NO_3 + N_2 + e$ | ! 2.1d - 9 |
| $O_3^- + N_2(B3) \Rightarrow O_3 + N_2 + e$ | ! 2.5d - 9 |
| $NO^- + N_2(B3) \Rightarrow NO + N_2 + e$ | ! 2.5d - 9 |
| $N_2O^- + N_2(B3) \Rightarrow N_2O + N_2 + e$ | ! 2.5d - 9 |
| $NO_2^- + N_2(B3) \Rightarrow NO_2 + N_2 + e$ | ! 2.5d - 9 |
| $NO_3^- + N_2(B3) \Rightarrow NO_3 + N_2 + e$ | ! 2.5d - 9 |
| $N_2(A3) \Rightarrow N_2$ | ! 0.50d0 |
| $N_2(B3) \Rightarrow N_2(A3)$ | ! 1.34d5 |
| $N_2(a^1) \Rightarrow N_2$ | ! 1.0d2 |
| $N_2(C3) \Rightarrow N_2(B3)$ | ! 2.45d7 |
| $O_2(a1) \Rightarrow O_2$ | ! 2.6d - 4 |
| $O_2(b1) \Rightarrow O_2(a1)$ | ! 1.5d - 3 |
| $O_2(b1) \Rightarrow O_2$ | ! 8.5d - 2 |
| $O_2(4.5eV) \Rightarrow O_2$ | ! 11.0d0 |
| $N_2(A3) + O \Rightarrow NO + N(2D)$ | ! 7.0d - 12 |
| $N_2(A3) + O \Rightarrow N_2 + O(1S)$ | ! 2.1d - 11 |
| $N_2(A3) + N \Rightarrow N_2 + N$ | ! 2.0d - 12 |
| $N_2(A3) + N \Rightarrow N_2 + N(2P)$ | ! 4.0d - 11 * (300.0d0/Tgas) * *0.667 |
| $N_2(A3) + O_2 \Rightarrow N_2 + O + O(1D)$ | ! 2.1d - 12 * (Tgas/300.0d0) * *0.55 |
| $N_2(A3) + O_2 \Rightarrow N_2 + O_2(a1)$ | ! 2.0d - 13 * (Tgas/300.0d0) * *0.55 |
| $N_2(A3) + O_2 \Rightarrow N_2 + O_2(b1)$ | ! 2.0d - 13 * (Tgas/300.0d0) * *0.55 |
| $N_2(A3) + O_2 \Rightarrow N_2O + O$ | ! 2.0d - 14 * (Tgas/300.0d0) * *0.55 |
| $N_2(A3) + N_2 \Rightarrow N_2 + N_2$ | ! 3.0d - 16 |
| $N_2(A3) + NO \Rightarrow N_2 + NO$ | ! 6.9d - 11 |
| $N_2(A3) + N_2O \Rightarrow N_2 + N + NO$ | ! 1.0d - 11 |
| $N_2(A3) + NO_2 \Rightarrow N_2 + O + NO$ | ! 1.0d - 12 |
| $N_2(A3) + N_2(A3) \Rightarrow N_2 + N_2(B3)$ | ! 3.0d - 10 |
| $N_2(A3) + N_2(A3) \Rightarrow N_2 + N_2(C3)$ | ! 1.5d - 10 |
| $N_2(B3) + N_2 \Rightarrow N_2(A3) + N_2$ | ! 3.0d - 11 |
| $N_2(B3) + N_2 \Rightarrow N_2 + N_2$ | ! 2.0d - 12 |
| $N_2(B3) + O_2 \Rightarrow N_2 + O + O$ | ! 3.0d - 10 |
| $N_2(B3) + NO \Rightarrow N_2(A3) + NO$ | ! 2.4d - 10 |
| $N_2(C3) + N_2 \Rightarrow N_2(a^1) + N_2$ | ! 1.0d - 11 |
| $N_2(C3) + O_2 \Rightarrow N_2 + O + O(1S)$ | ! 3.0d - 10 |
| $N_2(a^1) + N_2 \Rightarrow N_2(B3) + N_2$ | ! 1.9d - 13 |
| $N_2(a^1) + O_2 \Rightarrow N_2 + O + O$ | ! 2.8d - 11 |
| $N_2(a^1) + NO \Rightarrow N_2 + N + O$ | ! 3.6d - 10 |
| $N_2(a^1) + N_2(A3) \Rightarrow N_4^+ + e$ | ! 4.0d - 12 |
| $N_2(a^1) + N_2(a^1) \Rightarrow N_4^+ + e$ | ! 1.0d - 11 |
| $N + N + N_2 \Rightarrow N_2(A3) + N_2$ | ! 1.7d - 33 |
| $N + N + O_2 \Rightarrow N_2(A3) + O_2$ | ! 1.7d - 33 |
| $N + N + NO \Rightarrow N_2(A3) + NO$ | ! 1.7d - 33 |
| $N + N + N \Rightarrow N_2(A3) + N$ | ! 1.0d - 32 |
| $N + N + O \Rightarrow N_2(A3) + O$ | ! 1.0d - 32 |
| $N + N + N_2 \Rightarrow N_2(B3) + N_2$ | ! 2.4d - 33 |
| $N + N + O_2 \Rightarrow N_2(B3) + O_2$ | ! 2.4d - 33 |
| $N + N + NO \Rightarrow N_2(B3) + NO$ | ! 2.4d - 33 |
| $N + N + N \Rightarrow N_2(B3) + N$ | ! 1.4d - 32 |
| $N + N + O \Rightarrow N_2(B3) + O$ | ! 1.4d - 32 |
| $N(2D) + O \Rightarrow N + O(1D)$ | ! 4.0d - 13 |

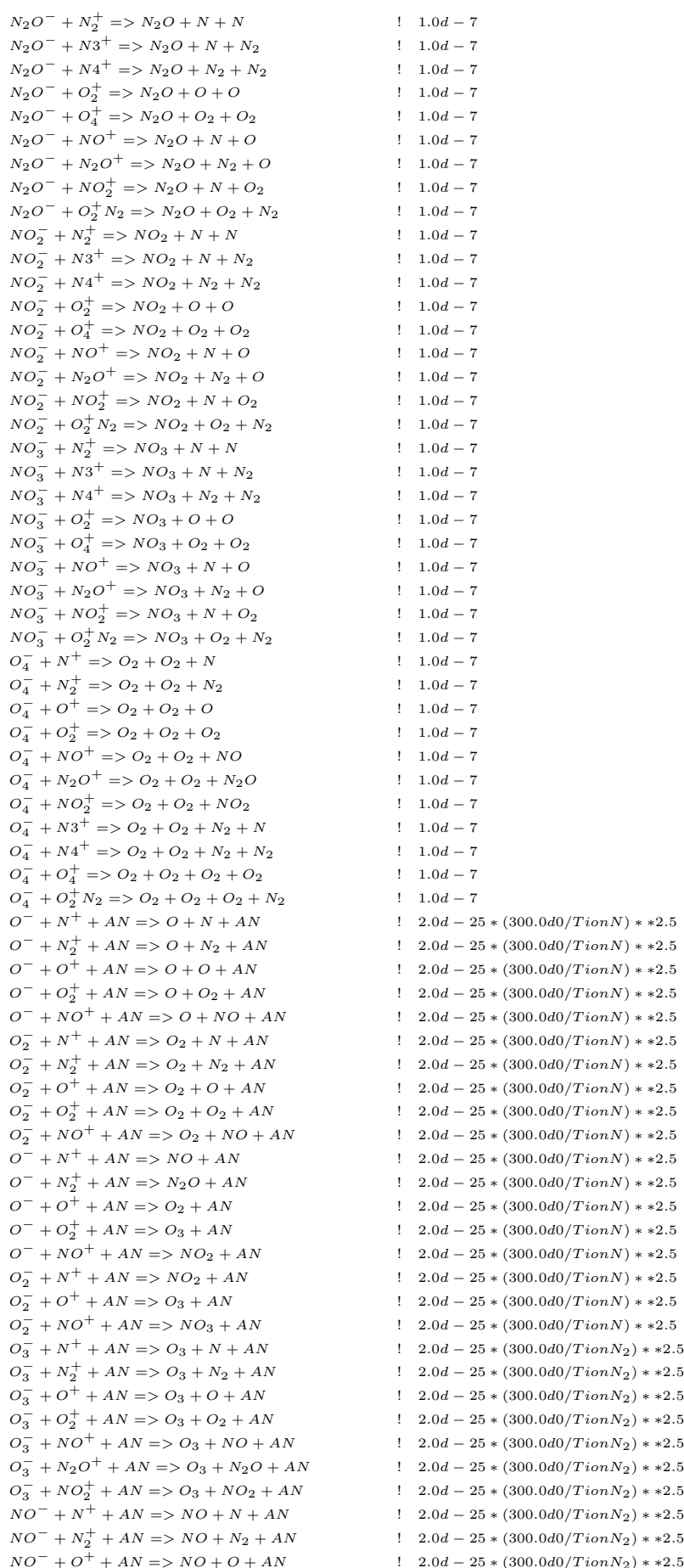
| | |
|--|--|
| $N(2D) + O_2 \Rightarrow NO + O$ | ! 5.2d - 12 |
| $N(2D) + NO \Rightarrow N_2 + O$ | ! 1.8d - 10 |
| $N(2D) + N_2O \Rightarrow NO + N_2$ | ! 3.5d - 12 |
| $N(2D) + N_2 \Rightarrow N + N_2$ | ! 1.0d - 13 * $\exp(-510.0d0/Tgas)$ |
| $N(2P) + N \Rightarrow N + N$ | ! 1.8d - 12 |
| $N(2P) + O \Rightarrow N + O$ | ! 1.0d - 12 |
| $N(2P) + N \Rightarrow N(2D) + N$ | ! 6.0d - 13 |
| $N(2P) + N_2 \Rightarrow N + N_2$ | ! 6.0d - 14 |
| $N(2P) + N(2D) \Rightarrow N_2^+ + e$ | ! 1.0d - 13 |
| $N(2P) + O_2 \Rightarrow NO + O$ | ! 2.6d - 12 |
| $N(2P) + NO \Rightarrow N_2(A3) + O$ | ! 3.0d - 11 |
| $O_2(a1) + O \Rightarrow O_2 + O$ | ! 7.0d - 16 |
| $O_2(a1) + N \Rightarrow NO + O$ | ! 2.0d - 14 * $\exp(-600.0d0/Tgas)$ |
| $O_2(a1) + O_2 \Rightarrow O_2 + O_2$ | ! 3.8d - 18 * $\exp(-205.0d0/Tgas)$ |
| $O_2(a1) + N_2 \Rightarrow O_2 + N_2$ | ! 3.0d - 21 |
| $O_2(a1) + NO \Rightarrow O_2 + NO$ | ! 2.5d - 11 |
| $O_2(a1) + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2 + O(1D)$ | ! 5.2d - 11 * $\exp(-2840.0d0/Tgas)$ |
| $O_2(a1) + O_2(a1) \Rightarrow O_2 + O_2(b1)$ | ! 7.0d - 28 * $Tgas * *3.8 * \exp(700.0d0/Tgas)$ |
| $O + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2(a1)$ | ! 1.0d - 11 * $\exp(-2300.0d0/Tgas)$ |
| $O_2(b1) + O \Rightarrow O_2(a1) + O$ | ! 8.1d - 14 |
| $O_2(b1) + O \Rightarrow O_2 + O(1D)$ | ! 3.4d - 11 * $(300.0d0/Tgas) * *0.1 * \exp(-4200.0d0/Tgas)$ |
| $O_2(b1) + O_2 \Rightarrow O_2(a1) + O_2$ | ! 4.3d - 22 * $Tgas * *2.4 * \exp(-281.0d0/Tgas)$ |
| $O_2(b1) + N_2 \Rightarrow O_2(a1) + N_2$ | ! 1.7d - 15 * $(Tgas/300.0d0)$ |
| $O_2(b1) + NO \Rightarrow O_2(a1) + NO$ | ! 6.0d - 14 |
| $O_2(b1) + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2 + O$ | ! 2.2d - 11 |
| $O_2(4.5eV) + O \Rightarrow O_2 + O(1S)$ | ! 9.0d - 12 |
| $O_2(4.5eV) + O_2 \Rightarrow O_2(b1) + O_2(b1)$ | ! 3.0d - 13 |
| $O_2(4.5eV) + N_2 \Rightarrow O_2(b1) + N_2$ | ! 9.0d - 15 |
| $O(1D) + O \Rightarrow O + O$ | ! 8.0d - 12 |
| $O(1D) + O_2 \Rightarrow O + O_2$ | ! 6.4d - 12 * $\exp(67.0d0/Tgas)$ |
| $O(1D) + O_2 \Rightarrow O + O_2(a1)$ | ! 1.0d - 12 |
| $O(1D) + O_2 \Rightarrow O + O_2(b1)$ | ! 2.6d - 11 * $\exp(67.0d0/Tgas)$ |
| $O(1D) + N_2 \Rightarrow O + N_2$ | ! 2.3d - 11 |
| $O(1D) + O_3 \Rightarrow O_2 + O + O$ | ! 1.2d - 10 |
| $O(1D) + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2$ | ! 1.2d - 10 |
| $O(1D) + NO \Rightarrow O_2 + N$ | ! 1.7d - 10 |
| $O(1D) + N_2O \Rightarrow NO + NO$ | ! 7.2d - 11 |
| $O(1D) + N_2O \Rightarrow O_2 + N_2$ | ! 4.4d - 11 |
| $O(1S) + O \Rightarrow O(1D) + O$ | ! 5.0d - 11 * $\exp(-300.0d0/Tgas)$ |
| $O(1S) + N \Rightarrow O + N$ | ! 1.0d - 12 |
| $O(1S) + O_2 \Rightarrow O(1D) + O_2$ | ! 1.3d - 12 * $\exp(-850.0d0/Tgas)$ |
| $O(1S) + O_2 \Rightarrow O + O + O$ | ! 3.0d - 12 * $\exp(-850.0d0/Tgas)$ |
| $O(1S) + N_2 \Rightarrow O + N_2$ | ! 1.0d - 17 |
| $O(1S) + O_2(a1) \Rightarrow O + O_2(4.5eV)$ | ! 1.1d - 10 |
| $O(1S) + O_2(a1) \Rightarrow O(1D) + O_2(b1)$ | ! 2.9d - 11 |
| $O(1S) + O_2(a1) \Rightarrow O + O + O$ | ! 3.2d - 11 |
| $O(1S) + NO \Rightarrow O + NO$ | ! 2.9d - 10 |
| $O(1S) + NO \Rightarrow O(1D) + NO$ | ! 5.1d - 10 |
| $O(1S) + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2$ | ! 2.9d - 10 |
| $O(1S) + O_3 \Rightarrow O_2 + O + O(1D)$ | ! 2.9d - 10 |
| $O(1S) + N_2O \Rightarrow O + N_2O$ | ! 6.3d - 12 |
| $O(1S) + N_2O \Rightarrow O(1D) + N_2O$ | ! 3.1d - 12 |
| $N + NO \Rightarrow O + N_2 + 3.258d0eV$ | ! 1.8d - 11 * $(Tgas/300.0) * *0.5$ |
| $N + O_2 \Rightarrow O + NO + 1.372d0eV$ | ! 3.2d - 12 * $(Tgas/300.0) * \exp(-3150.0d0/Tgas)$ |
| $N + NO_2 \Rightarrow O + O + N_2$ | ! 9.1d - 13 |
| $N + NO_2 \Rightarrow O + N_2O$ | ! 3.0d - 12 |
| $N + NO_2 \Rightarrow N_2 + O_2$ | ! 7.0d - 13 |
| $N + NO_2 \Rightarrow NO + NO + 3.355d0eV$ | ! 2.3d - 12 |
| $O + N_2 + 3.258d0eV \Rightarrow N + NO$ | ! 3.0d - 10 * $\exp(-38370.0d0/Tgas)$ |
| $O + NO + 1.372d0eV \Rightarrow N + O_2$ | ! 7.5d - 12 * $(Tgas/300.0) * \exp(-19500.0d0/Tgas)$ |
| $O + NO \Rightarrow NO_2$ | ! 4.2d - 18 |
| $O + N_2O \Rightarrow N_2 + O_2 + 3.423d0eV$ | ! 8.3d - 12 * $\exp(-14000.0d0/Tgas)$ |
| $O + N_2O \Rightarrow NO + NO + 1.537d0eV$ | ! 1.5d - 10 * $\exp(-14090.0d0/Tgas)$ |
| $O + NO_2 \Rightarrow NO + O_2 + 1.983d0eV$ | ! 9.1d - 12 * $(Tgas/300.0d0) * *0.18$ |
| $O + NO_3 \Rightarrow O_2 + NO_2$ | ! 1.0d - 11 |
| $N_2 + O_2 + 3.423d0eV \Rightarrow O + N_2O$ | ! 2.5d - 10 * $\exp(-50390.0d0/Tgas)$ |

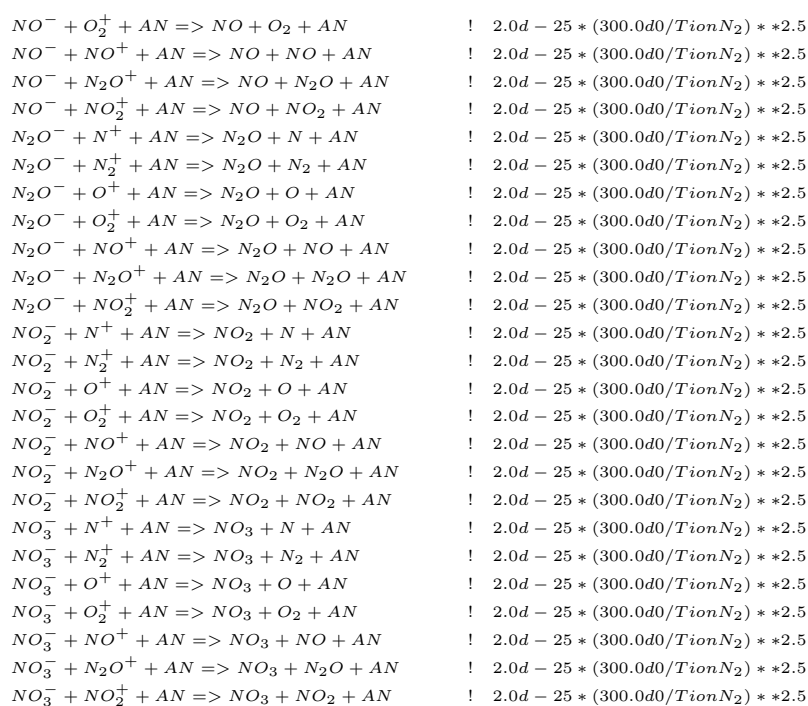
$NO + NO + 3.355d0eV \Rightarrow N + NO_2$! $3.3d - 16 * (300.0d0/Tgas) * *0.5 * exp(-39200.0d0/Tgas)$
 $NO + NO + 1.537d0eV \Rightarrow O + N_2O$! $2.2d - 12 * exp(-32100.0d0/Tgas)$
 $NO + NO \Rightarrow N_2 + O_2$! $5.1d - 13 * exp(-33660.0d0/Tgas)$
 $NO + O_2 + 1.983d0eV \Rightarrow O + NO_2$! $2.8d - 12 * exp(-23400.0d0/Tgas)$
 $NO + O_3 \Rightarrow O_2 + NO_2 + 2.061d0eV$! $2.5d - 13 * exp(-765.0d0/Tgas)$
 $NO + N_2O \Rightarrow N_2 + NO_2$! $4.6d - 10 * exp(-25170.0d0/Tgas)$
 $NO + NO_3 \Rightarrow NO_2 + NO_2 + 0.995d0eV$! $1.7d - 11$
 $O_2 + O_2 \Rightarrow O + O_3$! $2.0d - 11 * exp(-49800.0d0/Tgas)$
 $O_2 + NO_2 + 2.061d0eV \Rightarrow NO + O_3$! $2.8d - 12 * exp(-25400.0d0/Tgas)$
 $NO_2 + NO_2 \Rightarrow NO + NO + O_2$! $3.3d - 12 * exp(-13500.0d0/Tgas)$
 $NO_2 + NO_2 + 0.995d0eV \Rightarrow NO + NO_3$! $4.5d - 10 * exp(-18500.0d0/Tgas)$
 $NO_2 + O_3 \Rightarrow O_2 + NO_3 + 1.066d0eV$! $1.2d - 13 * exp(-2450.0d0/Tgas)$
 $NO_2 + NO_3 \Rightarrow NO + NO_2 + O_2$! $2.3d - 13 * exp(-1600.0d0/Tgas)$
 $NO_3 + O_2 + 1.066d0eV \Rightarrow NO_2 + O_3$! $1.5d - 12 * exp(-15020.0d0/Tgas)$
 $NO_3 + NO_3 \Rightarrow O_2 + NO_2 + NO_2$! $4.3d - 12 * exp(-3850.0d0/Tgas)$
 $N + N \Rightarrow N_2^+ + e$! $2.7d - 11 * exp(-6.74d4/Tgas)$
 $N + O \Rightarrow NO^+ + e$! $1.6d - 12 * (Tgas/300.0d0) * *0.5 * (0.19d0 + 8.6d0 * Tgas) * exp(-32000.0d0/Tgas)$
 $N_2 + N_2 + 9.7981256d0eV \Rightarrow N + N + N_2$! $5.4d - 8 * (1.0d0 - exp(-3354.0d0/Tgas)) * exp(-113200.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $N_2 + O_2 + 9.7981256d0eV \Rightarrow N + N + O_2$! $5.4d - 8 * (1.0d0 - exp(-3354.0d0/Tgas)) * exp(-113200.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $N_2 + NO + 9.7981256d0eV \Rightarrow N + N + NO$! $5.4d - 8 * (1.0d0 - exp(-3354.0d0/Tgas)) * exp(-113200.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $N_2 + O + 9.7981256d0eV \Rightarrow N + N + O$! $5.4d - 8 * (1.0d0 - exp(-3354.0d0/Tgas)) * exp(-113200.0d0/Tgas) * 6.6d0$
 $N_2 + N + 9.7981256d0eV \Rightarrow N + N + N$! $5.4d - 8 * (1.0d0 - exp(-3354.0d0/Tgas)) * exp(-113200.0d0/Tgas) * 6.6d0$
 $O_2 + N_2 + 5.166454d0eV \Rightarrow O + O + N_2$! $6.1d - 9 * (1.0d0 - exp(-2240.0d0/Tgas)) * exp(-59380.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $O_2 + O_2 + 5.166454d0eV \Rightarrow O + O + O_2$! $6.1d - 9 * (1.0d0 - exp(-2240.0d0/Tgas)) * exp(-59380.0d0/Tgas) * 5.9d0$
 $O_2 + O + 5.166454d0eV \Rightarrow O + O + O$! $6.1d - 9 * (1.0d0 - exp(-2240.0d0/Tgas)) * exp(-59380.0d0/Tgas) * 21.0d0$
 $O_2 + N + 5.166454d0eV \Rightarrow O + O + N$! $6.1d - 9 * (1.0d0 - exp(-2240.0d0/Tgas)) * exp(-59380.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $O_2 + NO + 5.166454d0eV \Rightarrow O + O + NO$! $6.1d - 9 * (1.0d0 - exp(-2240.0d0/Tgas)) * exp(-59380.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $NO + N_2 + 6.53882d0eV \Rightarrow N + O + N_2$! $8.7d - 9 * exp(-75994.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $NO + O_2 + 6.53882d0eV \Rightarrow N + O + O_2$! $8.7d - 9 * exp(-75994.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $NO + O + 6.53882d0eV \Rightarrow N + O + O$! $8.7d - 9 * exp(-75994.0d0/Tgas) * 20.0d0$
 $NO + N + 6.53882d0eV \Rightarrow N + O + N$! $8.7d - 9 * exp(-75994.0d0/Tgas) * 20.0d0$
 $NO + NO + 6.53882d0eV \Rightarrow N + O + NO$! $8.7d - 9 * exp(-75994.0d0/Tgas) * 20.0d0$
 $O_3 + N_2 + 1.122d0eV \Rightarrow O_2 + O + N_2$! $6.6d - 10 * exp(-11600.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $O_3 + O_2 + 1.122d0eV \Rightarrow O_2 + O + O_2$! $6.6d - 10 * exp(-11600.0d0/Tgas) * 0.38d0$
 $O_3 + N + 1.122d0eV \Rightarrow O_2 + O + N$! $6.6d - 10 * exp(-11600.0d0/Tgas) * 6.3d0 * exp(170.0d0/Tgas)$
 $O_3 + O + 1.122d0eV \Rightarrow O_2 + O + O$! $6.6d - 10 * exp(-11600.0d0/Tgas) * 6.3d0 * exp(170.0d0/Tgas)$
 $N_2O + N_2 + 1.743d0eV \Rightarrow N_2 + O + N_2$! $1.2d - 8 * (300.0d0/Tgas) * exp(-29000.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $N_2O + O_2 + 1.743d0eV \Rightarrow N_2 + O + O_2$! $1.2d - 8 * (300.0d0/Tgas) * exp(-29000.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $N_2O + NO + 1.743d0eV \Rightarrow N_2 + O + NO$! $1.2d - 8 * (300.0d0/Tgas) * exp(-29000.0d0/Tgas) * 2.0d0$
 $N_2O + N_2O + 1.743d0eV \Rightarrow N_2 + O + N_2O$! $1.2d - 8 * (300.0d0/Tgas) * exp(-29000.0d0/Tgas) * 4.0d0$
 $NO_2 + N_2 + 3.183d0eV \Rightarrow NO + O + N_2$! $6.8d - 6 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-36180.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $NO_2 + O_2 + 3.183d0eV \Rightarrow NO + O + O_2$! $6.8d - 6 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-36180.0d0/Tgas) * 0.78d0$
 $NO_2 + NO + 3.183d0eV \Rightarrow NO + O + NO$! $6.8d - 6 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-36180.0d0/Tgas) * 7.8d0$
 $NO_2 + NO_2 + 3.183d0eV \Rightarrow NO + O + NO_2$! $6.8d - 6 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-36180.0d0/Tgas) * 5.9d0$
 $NO_3 + N_2 + 2.188d0eV \Rightarrow NO_2 + O + N_2$! $3.1d - 5 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-25000.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $NO_3 + O_2 + 2.188d0eV \Rightarrow NO_2 + O + O_2$! $3.1d - 5 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-25000.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $NO_3 + NO + 2.188d0eV \Rightarrow NO_2 + O + NO$! $3.1d - 5 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-25000.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $NO_3 + N + 2.188d0eV \Rightarrow NO_2 + O + N$! $3.1d - 5 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-25000.0d0/Tgas) * 10.0d0$
 $NO_3 + O + 2.188d0eV \Rightarrow NO_2 + O + O$! $3.1d - 5 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-25000.0d0/Tgas) * 10.0d0$
 $NO_3 + N_2 + 0.205d0eV \Rightarrow NO + O_2 + N_2$! $6.2d - 5 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-25000.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $NO_3 + O_2 + 0.205d0eV \Rightarrow NO + O_2 + O_2$! $6.2d - 5 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-25000.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $NO_3 + NO + 0.205d0eV \Rightarrow NO + O_2 + NO$! $6.2d - 5 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-25000.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $NO_3 + N + 0.205d0eV \Rightarrow NO + O_2 + N$! $6.2d - 5 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-25000.0d0/Tgas) * 12.0d0$
 $NO_3 + O + 0.205d0eV \Rightarrow NO + O_2 + O$! $6.2d - 5 * (300.0d0/Tgas) * *2 * exp(-25000.0d0/Tgas) * 12.0d0$
 $N_2O_5 + AN + 0.964d0eV \Rightarrow NO_2 + NO_3 + AN$! $2.1d - 11 * (300.0d0/Tgas) * *4.4 * exp(-11080.0d0/Tgas)$
 $N + N + N_2 \Rightarrow N_2 + N_2 + 9.7981256d0eV$! $max(8.3d - 34 * exp(500.0d0/Tgas), 1.91d - 33)$
 $N + N + O_2 \Rightarrow N_2 + O_2 + 9.7981256d0eV$! $1.8d - 33 * exp(435.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $N + N + NO \Rightarrow N_2 + NO + 9.7981256d0eV$! $1.8d - 33 * exp(435.0d0/Tgas) * 1.0d0$
 $N + N + N \Rightarrow N_2 + N + 9.7981256d0eV$! $1.8d - 33 * exp(435.0d0/Tgas) * 3.0d0$
 $N + N + O \Rightarrow N_2 + O + 9.7981256d0eV$! $1.8d - 33 * exp(435.0d0/Tgas) * 3.0d0$
 $O + O + N_2 \Rightarrow O_2 + N_2 + 5.166454d0eV$! $max(2.8d - 34 * exp(720.0d0/Tgas), 1.0d - 33 * (300.0d0/Tgas) * *0.41)$
 $O + O + O_2 \Rightarrow O_2 + O_2 + 5.166454d0eV$! $4.0d - 33 * (300.0d0/Tgas) * *0.41 * 1.0d0$
 $O + O + N \Rightarrow O_2 + N + 5.166454d0eV$! $4.0d - 33 * (300.0d0/Tgas) * *0.41 * 0.8d0$
 $O + O + O \Rightarrow O_2 + O + 5.166454d0eV$! $4.0d - 33 * (300.0d0/Tgas) * *0.41 * 3.6d0$
 $O + O + NO \Rightarrow O_2 + NO + 5.166454d0eV$! $4.0d - 33 * (300.0d0/Tgas) * *0.41 * 0.17d0$
 $N + O + N_2 \Rightarrow NO + N_2 + 6.53882d0eV$! $1.0d - 32 * (300.0d0/Tgas) * *0.5$

| | |
|--|---|
| $N + O + O_2 \Rightarrow NO + O_2 + 6.53882d0eV$ | ! 1.0d - 32 * (300.0d0/Tgas) * *0.5 |
| $N + O + N \Rightarrow NO + N + 6.53882d0eV$ | ! 1.8d - 31 * (300.0d0/Tgas) |
| $N + O + O \Rightarrow NO + O + 6.53882d0eV$ | ! 1.8d - 31 * (300.0d0/Tgas) |
| $N + O + NO \Rightarrow NO + NO + 6.53882d0eV$ | ! 1.8d - 31 * (300.0d0/Tgas) |
| $O + O_2 + N_2 \Rightarrow O_3 + N_2 + 1.122d0eV$ | ! max(5.8d - 34 * (300.0d0/Tgas) * *2.8, 5.4d - 34 * (300.0d0/Tgas) * *1.9) |
| $O + O_2 + O_2 \Rightarrow O_3 + O_2 + 1.122d0eV$ | ! 7.6d - 34 * (300.0d0/Tgas) * *1.9 |
| $O + O_2 + NO \Rightarrow O_3 + NO + 1.122d0eV$ | ! 7.6d - 34 * (300.0d0/Tgas) * *1.9 |
| $O + O_2 + N \Rightarrow O_3 + N + 1.122d0eV$ | ! min(3.9d - 33 * (300.0d0/Tgas) * *1.9, 1.1d - 34 * exp(1060.0d0/Tgas)) |
| $O + O_2 + O \Rightarrow O_3 + O + 1.122d0eV$ | ! min(3.9d - 33 * (300.0d0/Tgas) * *1.9, 1.1d - 34 * exp(1060.0d0/Tgas)) |
| $O + N_2 + AN \Rightarrow N_2O + AN + 1.743d0eV$ | ! 3.9d - 35 * exp(-10400.0d0/Tgas) |
| $O + NO + N_2 \Rightarrow NO_2 + N_2 + 3.183d0eV$ | ! 1.2d - 31 * (300.0d0/Tgas) * *1.8 * 1.0d0 |
| $O + NO + O_2 \Rightarrow NO_2 + O_2 + 3.183d0eV$ | ! 1.2d - 31 * (300.0d0/Tgas) * *1.8 * 0.78d0 |
| $O + NO + NO \Rightarrow NO_2 + NO + 3.183d0eV$ | ! 1.2d - 31 * (300.0d0/Tgas) * *1.8 * 0.78d0 |
| $O + NO_2 + N_2 \Rightarrow NO_3 + N_2 + 2.188d0eV$ | ! 8.9d - 32 * (300.0d0/Tgas) * *2 * 1.0d0 |
| $O + NO_2 + O_2 \Rightarrow NO_3 + O_2 + 2.188d0eV$ | ! 8.9d - 32 * (300.0d0/Tgas) * *2 * 1.0d0 |
| $O + NO_2 + N \Rightarrow NO_3 + N + 2.188d0eV$ | ! 8.9d - 32 * (300.0d0/Tgas) * *2 * 13.d0 |
| $O + NO_2 + O \Rightarrow NO_3 + O + 2.188d0eV$ | ! 8.9d - 32 * (300.0d0/Tgas) * *2 * 13.d0 |
| $O + NO_2 + NO \Rightarrow NO_3 + NO + 2.188d0eV$ | ! 8.9d - 32 * (300.0d0/Tgas) * *2 * 2.4d0 |
| $NO_2 + NO_3 + AN \Rightarrow N_2O_5 + AN + 0.964d0eV$ | ! 3.7d - 30 * (300.0d0/Tgas) * *4.1 |
| $N^+ + O \Rightarrow N + O^+$ | ! 1.0d - 12 |
| $N^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + N$ | ! 2.8d - 10 |
| $N^+ + O_2 \Rightarrow NO^+ + O$ | ! 2.5d - 10 |
| $N^+ + O_2 \Rightarrow O^+ + NO$ | ! 2.8d - 11 |
| $N^+ + O_3 \Rightarrow NO^+ + O_2$ | ! 5.0d - 10 |
| $N^+ + NO \Rightarrow NO^+ + N$ | ! 8.0d - 10 |
| $N^+ + NO \Rightarrow N_2^+ + O$ | ! 3.0d - 12 |
| $N^+ + NO \Rightarrow O^+ + N_2$ | ! 1.0d - 12 |
| $N^+ + N_2O \Rightarrow NO^+ + N_2$ | ! 5.5d - 10 |
| $O^+ + N_2 \Rightarrow NO^+ + N$ | ! (1.5d0 - 2.0d - 3 * TeffN + 9.6d - 7 * TeffN * *2) * 1.0d - 12 |
| $O^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + O$ | ! 2.0d - 11 * (300.0d0/TeffN) * *0.5 |
| $O^+ + O_3 \Rightarrow O_2^+ + O_2$ | ! 1.0d - 10 |
| $O^+ + NO \Rightarrow NO^+ + O$ | ! 2.4d - 11 |
| $O^+ + NO \Rightarrow O_2^+ + N$ | ! 3.0d - 12 |
| $O^+ + N(2D) \Rightarrow N^+ + O$ | ! 1.3d - 10 |
| $O^+ + N_2O \Rightarrow NO^+ + NO$ | ! 2.3d - 10 |
| $O^+ + N_2O \Rightarrow N_2O^+ + O$ | ! 2.2d - 10 |
| $O^+ + N_2O \Rightarrow O_2^+ + N_2$ | ! 2.0d - 11 |
| $O^+ + NO_2 \Rightarrow NO_2^+ + O$ | ! 1.6d - 9 |
| $N_2^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + N_2$ | ! 6.0d - 11 * (300.0d0/TeffN2) * *0.5 |
| $N_2^+ + O \Rightarrow NO^+ + N$ | ! 1.3d - 10 * (300.0d0/TeffN2) * *0.5 |
| $N_2^+ + O_3 \Rightarrow O_2^+ + O + N_2$ | ! 1.0d - 10 |
| $N_2^+ + N \Rightarrow N^+ + N_2$ | ! 7.2d - 13 * (TeffN2/300.0d0) |
| $N_2^+ + NO \Rightarrow NO^+ + N_2$ | ! 3.3d - 10 |
| $N_2^+ + N_2O \Rightarrow N_2O^+ + N_2$ | ! 5.0d - 10 |
| $N_2^+ + N_2O \Rightarrow NO^+ + N + N_2$ | ! 4.0d - 10 |
| $O_2^+ + N_2 \Rightarrow NO^+ + NO$ | ! 1.0d - 17 |
| $O_2^+ + N \Rightarrow NO^+ + O$ | ! 1.2d - 10 |
| $O_2^+ + NO \Rightarrow NO^+ + O_2$ | ! 6.3d - 10 |
| $O_2^+ + NO_2 \Rightarrow NO^+ + O_3$ | ! 1.0d - 11 |
| $O_2^+ + NO_2 \Rightarrow NO_2^+ + O_2$ | ! 6.6d - 10 |
| $N_3^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + N + N_2$ | ! 2.3d - 11 |
| $N_3^+ + O_2 \Rightarrow NO_2^+ + N_2$ | ! 4.4d - 11 |
| $N_3^+ + N \Rightarrow N_2^+ + N_2$ | ! 6.6d - 11 |
| $N_3^+ + NO \Rightarrow NO^+ + N + N_2$ | ! 7.0d - 11 |
| $N_3^+ + NO \Rightarrow N_2O^+ + N_2$ | ! 7.0d - 11 |
| $NO_2^+ + NO \Rightarrow NO^+ + NO_2$ | ! 2.9d - 10 |
| $N_2O^+ + NO \Rightarrow NO^+ + N_2O$ | ! 2.9d - 10 |
| $N_4^+ + N_2 \Rightarrow N_2^+ + N_2 + N_2$ | ! min(2.1d - 16 * exp(TeffN4/121.0d0), 1.0d - 10) |
| $N_4^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + N_2 + N_2$ | ! 2.5d - 10 |
| $N_4^+ + O \Rightarrow O^+ + N_2 + N_2$ | ! 2.5d - 10 |
| $N_4^+ + N \Rightarrow N^+ + N_2 + N_2$ | ! 1.0d - 11 |
| $N_4^+ + NO \Rightarrow NO^+ + N_2 + N_2$ | ! 4.0d - 10 |
| $O_4^+ + N_2 \Rightarrow O_2^+ + N_2 + O_2$ | ! 4.6d - 12 * (TeffN4/300.0d0) * *2.5 * exp(-2650.0d0/TeffN4) |
| $O_4^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$ | ! 3.3d - 6 * (300.0d0/TeffN4) * *4 * exp(-5030.0d0/TeffN4) |
| $O_4^+ + O_2(a1) \Rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$ | ! 1.0d - 10 |
| $O_4^+ + O_2(b1) \Rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$ | ! 1.0d - 10 |

| | |
|--|--|
| $O_4^+ + O \Rightarrow O_2^+ + O_3$ | ! 3.0d - 10 |
| $O_4^+ + NO \Rightarrow NO^+ + O_2 + O_2$ | ! 1.0d - 10 |
| $O_2^+ N_2 + N_2 \Rightarrow O_2^+ + N_2 + N_2$ | ! 1.1d - 6 * (300.0d0/TeffN4) * *5.3 * exp(-2360.0d0/TeffN4) |
| $O_2^+ N_2 + O_2 \Rightarrow O_4^+ + N_2$ | ! 1.0d - 9 |
| $N^+ + N_2 + N_2 \Rightarrow N_3^+ + N_2$ | ! 1.7d - 29 * (300.0d0/TeffN) * *2.1 |
| $N^+ + O + AN \Rightarrow NO^+ + AN$ | ! 1.0d - 29 |
| $N^+ + N + AN \Rightarrow N_2^+ + AN$ | ! 1.0d - 29 |
| $O^+ + N_2 + AN \Rightarrow NO^+ + N + AN$ | ! 6.0d - 29 * (300.0d0/TeffN) * *2 |
| $O^+ + O + AN \Rightarrow O_2^+ + AN$ | ! 1.0d - 29 |
| $O^+ + N + AN \Rightarrow NO^+ + AN$ | ! 1.0d - 29 |
| $N_2^+ + N_2 + N_2 \Rightarrow N_4^+ + N_2$ | ! 5.2d - 29 * (300.0d0/TeffN2) * *2.2 |
| $N_2^+ + N + N_2 \Rightarrow N_3^+ + N_2$ | ! 9.0d - 30 * exp(400.0d0/TeffN2) |
| $O_2^+ + O_2 + O_2 \Rightarrow O_4^+ + O_2$ | ! 2.4d - 30 * (300.0d0/TeffN2) * *3.2 |
| $O_2^+ + N_2 + N_2 \Rightarrow O_2^+ N_2 + N_2$ | ! 9.0d - 31 * (300.0d0/TeffN2) * *2 |
| $O^- + O_2(a1) \Rightarrow O_2^- + O$ | ! 1.0d - 10 |
| $O^- + O_3 \Rightarrow O_3^- + O$ | ! 8.0d - 10 |
| $O^- + NO_2 \Rightarrow NO_2^- + O$ | ! 1.2d - 9 |
| $O^- + N_2O \Rightarrow NO^- + NO$ | ! 2.0d - 10 |
| $O^- + N_2O \Rightarrow N_2O^- + O$ | ! 2.0d - 12 |
| $O_2^- + O \Rightarrow O^- + O_2$ | ! 3.3d - 10 |
| $O_2^- + O_3 \Rightarrow O_3^- + O_2$ | ! 3.5d - 10 |
| $O_2^- + NO_2 \Rightarrow NO_2^- + O_2$ | ! 7.0d - 10 |
| $O_2^- + NO_3 \Rightarrow NO_3^- + O_2$ | ! 5.0d - 10 |
| $O_3^- + O \Rightarrow O_2^- + O_2$ | ! 1.0d - 11 |
| $O_3^- + NO \Rightarrow NO_3^- + O$ | ! 1.0d - 11 |
| $O_3^- + NO \Rightarrow NO_2^- + O_2$ | ! 2.6d - 12 |
| $O_3^- + NO_2 \Rightarrow NO_2^- + O_3$ | ! 7.0d - 11 |
| $O_3^- + NO_2 \Rightarrow NO_3^- + O_2$ | ! 2.0d - 11 |
| $O_3^- + NO_3 \Rightarrow NO_3^- + O_3$ | ! 5.0d - 10 |
| $NO^- + O_2 \Rightarrow O_2^- + NO$ | ! 5.0d - 10 |
| $NO^- + NO_2 \Rightarrow NO_2^- + NO$ | ! 7.4d - 10 |
| $NO^- + N_2O \Rightarrow NO_2^- + N_2$ | ! 2.8d - 14 |
| $NO_2^- + O_3 \Rightarrow NO_3^- + O_2$ | ! 1.8d - 11 |
| $NO_2^- + NO_2 \Rightarrow NO_3^- + NO$ | ! 4.0d - 12 |
| $NO_2^- + NO_3 \Rightarrow NO_3^- + NO_2$ | ! 5.0d - 10 |
| $NO_2^- + N_2O_5 \Rightarrow NO_3^- + NO_2 + NO_2$ | ! 7.0d - 10 |
| $NO_3^- + NO \Rightarrow NO_2^- + NO_2$ | ! 3.0d - 15 |
| $O_4^- + N_2 \Rightarrow O_2^- + O_2 + N_2$ | ! 1.0d - 10 * exp(-1044.0d0/TeffN4) |
| $O_4^- + O_2 \Rightarrow O_2^- + O_2 + O_2$ | ! 1.0d - 10 * exp(-1044.0d0/TeffN4) |
| $O_4^- + O \Rightarrow O_3^- + O_2$ | ! 4.0d - 10 |
| $O_4^- + O \Rightarrow O^- + O_2 + O_2$ | ! 3.0d - 10 |
| $O_4^- + O_2(a1) \Rightarrow O_2^- + O_2 + O_2$ | ! 1.0d - 10 |
| $O_4^- + O_2(b1) \Rightarrow O_2^- + O_2 + O_2$ | ! 1.0d - 10 |
| $O_4^- + NO \Rightarrow NO_3^- + O_2$ | ! 2.5d - 10 |
| $O^- + O_2 + AN \Rightarrow O_3^- + AN$ | ! 1.1d - 30 * (300.0d0/TeffN) |
| $O^- + NO + AN \Rightarrow NO_2^- + AN$ | ! 1.0d - 29 |
| $O_2^- + O_2 + AN \Rightarrow O_4^- + AN$ | ! 3.5d - 31 * (300.0d0/TeffN2) |
| $O^- + N^+ \Rightarrow O + N$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O^- + N_2^+ \Rightarrow O + N_2$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O^- + O^+ \Rightarrow O + O$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O^- + O_2^+ \Rightarrow O + O_2$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O^- + NO^+ \Rightarrow O + NO$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O^- + N_2O^+ \Rightarrow O + N_2O$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O^- + NO_2^+ \Rightarrow O + NO_2$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_2^- + N^+ \Rightarrow O_2 + N$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_2^- + N_2^+ \Rightarrow O_2 + N_2$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_2^- + O^+ \Rightarrow O_2 + O$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_2^- + O_2^+ \Rightarrow O_2 + O_2$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_2^- + NO^+ \Rightarrow O_2 + NO$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_2^- + N_2O^+ \Rightarrow O_2 + N_2O$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_2^- + NO_2^+ \Rightarrow O_2 + NO_2$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_3^- + N^+ \Rightarrow O_3 + N$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_3^- + N_2^+ \Rightarrow O_3 + N_2$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_3^- + O^+ \Rightarrow O_3 + O$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_3^- + O_2^+ \Rightarrow O_3 + O_2$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |
| $O_3^- + NO^+ \Rightarrow O_3 + NO$ | ! 2.0d - 7 * (300.0d0/TionN) * *0.5 |







APÊNDICE E - Ciclo químico da mistura ar/metano

O ciclo químico do experimento contendo uma mistura de ar e metano, é o mesmo do experimento contendo mistura de N_2 e O_2 D, com acréscimo de reações envolvendo o metano (Aleksandrov *et al.*, 2009). Estas reações serão mostradas abaixo:

