

# Aplicação do Método de Integração-spline para Resolver Equações da Cinética Química

C.L. BURIN, R. ISKHAKOVA, V. KRIOUKOV, Programa de Mestrado em Modelagem Matemática, Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul - UNIJUÍ, Cx.P. 560, 98700-000 Ijuí, RS, Brasil.

A. DURIGON, Departamento de Ciências Exatas e Tecnológicas, Universidade do Planalto Catarinense - UNIPLAC, Cx.P. 525, 88509-900 Lages, SC, Brasil.

**Resumo.** No trabalho consideram-se as equações da cinética química detalhada, que são as equações diferenciais ordinárias, complexas e rígidas. Na sua resolução, já é utilizado, há dezenas de anos, o  $\theta$ -método com transformações em equações algébricas e aplicação do método de Newton-Raphson. Neste trabalho, ao invés do  $\theta$ -método, é proposto o método de integração-spline por polinômios sem correção (SK) e com correção (CK). São apresentados os seus esquemas de resolução e as simulações numéricas para o meio reagente " $H_2 + O_2$ ". A análise comparativa mostra que o método de integração-spline (na versão CK) é pelo menos duas vezes mais econômico do que o  $\theta$ -método. Mas, o esquema SK nos grandes intervalos de integração gera oscilações, resultando, então, um aumento do volume computacional.

## 1. Introdução

Na modelagem dos processos de combustão um papel central pertence às equações da cinética química detalhada que descrevem as transformações das substâncias no meio reagente. Como regra, estes meios são complexos e incluem muitas espécies (até 100), entre as quais ocorrem centenas de reações. As equações da cinética química são escritas com base nas leis da cinética química [5] e podem ser apresentadas na forma exponencial [4]:

$$\frac{d\gamma_i}{d\tau} = -e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \Omega_j + \sum_q \sum_j v_{qj} \Omega_j \equiv f_{\gamma_i}; \quad i, q = 1, \dots, n_s; \quad j = 1, \dots, m_c, \quad (1.1)$$

onde:

$$\Omega_j = k_j (P/R_0 T)^{\overline{m}_j} \exp\left(-\sum_p n_{pj} \gamma_p\right); \quad p = 1, \dots, n_s; \quad \gamma_i = \ln(r_i), \quad (1.2)$$

com  $v_{ij}$  e  $n_{ij}$  sendo os coeficientes estequiométricos de reações elementares;  $n_s$  o número total de espécies;  $m_c$  o número total de reações;  $k_j$  a constante de velocidade da  $j$ -ésima reação;  $P$  a pressão;  $R_0$  a constante universal dos gases;  $\tau$  o tempo;  $r_i$  a fração molar da  $i$ -ésima espécie;  $\bar{m}_j = 1$  se a partícula catalítica M [4] participa na  $j$ -ésima reação;  $\bar{m}_j = 0$  na ausência da partícula M e  $T$  a temperatura.

A combustão pode ser realizada com o acompanhamento de diferentes fenômenos (difusão, evaporação, turbulência, irradiação, etc.) [5] e sempre ocorre a geração do calor que é descrita pela equação de energia [4]:

$$F_T \equiv T - T_{ap} - \sum_q (I_p \mu_q - H_q^{ap}) r_q / \sum_q C_{pq}^{ap} r_q = 0; \quad q = 1, \dots, n_s, \quad (1.3)$$

onde  $I_p$  é a entalpia de mistura que é constante;  $H_q^{ap}$ ,  $C_{pq}^{ap}$  e  $\mu_q$  são, respectivamente, entalpia, calor específico de referência e massa molecular da  $q$ -ésima espécie;  $T_{ap}$  é a temperatura da referência. O uso dos pontos de referência permitem linearizar as funções não lineares  $H_q = f(T)$  e  $C_{pq} = f(T)$  o que reduz o volume de cálculo.

Assim o sistema das equações algébrica-diferenciais (1.1) e (1.3) com incógnitas  $\gamma_i$  e  $T$  descrevem a combustão para  $I$ ,  $P =$  constante.

## 2. Esquema de Integração das Equações da Cinética Química

É conhecido [2] que as equações (1.1) são rígidas e podem ser resolvidas somente por métodos implícitos [6]. O mais popular entre eles é o método de Gear [1] que é semelhante ao método de Pirumov (ou  $\theta$ -método) [7], em relação à integração das equações rígidas. De acordo com o  $\theta$ -método, as equações (1.1) são apresentadas na forma de equações de diferenças finitas, considerando a aplicação do método de Newton:

$$F_i^{n+1} \equiv \gamma_i^{n+1} - \gamma_i^n - h(\theta f_i(\langle \gamma_k^n \rangle) + (1 - \theta) f_i(\langle \gamma_k^{n+1} \rangle)) = 0, \quad (2.1)$$

onde  $n$  é o número de passos de integração;  $\theta$  é o parâmetro de aproximação ( $\theta = 0, 4$ );  $\langle \gamma_k \rangle \equiv \gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_{n_s}$ ;  $\gamma_i^n, \gamma_i^{n+1}$  são valores de  $\gamma_i$  no início e no final do passo  $h$ .

As grandezas  $\gamma_i^{n+1}, T^{n+1}$  são incógnitas em cada passo de integração e são determinadas pelas equações (com aproximação inicial de  $(\gamma_i^{n+1,0}, T^{n+1,0})$ ):

$$\left[ \frac{\partial F_i}{\partial x_k} \right] \Delta x_k^{m+1} = -F_i^m \quad x \equiv \gamma_i, T; \quad i, k = 1, \dots, (n_s + 1), \quad (2.2)$$

onde  $\Delta x_k^{m+1}$  é o incremento da incógnita  $x_k$  na  $m$ -ésima iteração.

Durante a integração, o Jacobiano, uma vez calculado e passando por LU-decomposição, é utilizado em alguns passos (esquema “congelado”) que permite reduzir o volume de cálculo (soma as operações aritméticas e lógicas ocorridas durante uma variante de cálculo). No esquema numérico (2.2) são usados os indicadores de cálculo:

- número de iterações ( $m_n$ ) no  $n$ -ésimo passo;

- diferença máxima entre as iterações  $\max \left| \frac{\Delta x_i^{m+1}}{x_i^n} \right|$ ;
- alteração máxima de  $x_i$  num passo  $\max \left| \frac{x_i^{n+1} - x_i^n}{x_i^n} \right|$ ;
- número de passos ( $I_j$ ) sem recalculer o Jacobiano.

Os parâmetros de controle do passo de integração (e também do volume e da precisão dos cálculos) são:

- alteração admissível das incógnitas para aumentar o passo ( $\Delta x$ );
- erro admissível ( $\epsilon_N$ ) para encerrar as iterações num passo;
- número máximo admissível de iterações ( $m_p$ );
- número mínimo admissível ( $J_1$ ) do índice  $I_j$  para aumentar o passo;
- número de iterações admissíveis ( $m_a$ ) para conservar o Jacobiano.

O processo iterativo num passo é encerrado se  $m_n > m_p$  ou  $\max \left| \frac{\Delta x_i^{m+1}}{x_i^n} \right| < \epsilon_N$ . O Jacobiano é recalculado no  $n$ -ésimo passo se  $m_n > m_a$ . O passo de integração é aumentado se  $m_n \leq m_a$  e  $\max \left| \frac{\Delta x_i^{m+1}}{x_i^n} \right| < \epsilon_N$  e  $I_J > J_2$  e  $\max \left| \frac{x_i^{n+1} - x_i^n}{x_i^n} \right| \leq \Delta x$ . O passo de integração é diminuído se  $\max \left| \frac{\Delta x_i^{m+1}}{x_i^n} \right| > 3\epsilon_N$  ou  $\max \left| \frac{x_i^{n+1} - x_i^n}{x_i^n} \right| > 3\Delta x$ . Em outros casos o passo de integração é conservado.

A experiência adquirida nas simulações de diversos meios reagentes [3] permitiu estabelecer, para o  $\theta$ -método, os seguintes parâmetros de controle:  $\Delta x = 0,005$ ;  $\epsilon_N = 10^{-5}$ ;  $m_p = 12$ ;  $J_2 = 3$ ;  $m_a = 7$ .

O cálculo analítico das derivadas é mais efetivo do que o cálculo numérico pois as iterações convergem com maior rapidez e o Jacobiano congelado é utilizado em um número maior de passos de integração [3].

A seguir, estão mostradas as derivadas parciais das equações (1.3) por  $\gamma_k$  e  $T$ :

$$\frac{\partial F_i}{\partial \gamma_k} = \delta_i^k + h \cdot (1-s) [e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} \Omega_j], \quad (2.3)$$

onde  $i, k, p = 1, \dots, n_s$  e  $j = 1, \dots, 2m_c$ .

$$\frac{\partial F_i}{\partial T} = h(1-s) \times$$

$$\left[ e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} \Omega_j \left( \frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) - \sum_p \sum_j v_{pj} \Omega_j \left( \frac{n_j - \bar{m}_j}{T} + \frac{E_j}{R_o T^2} \right) \right]. \quad (2.4)$$

O  $\theta$ -método e o método de Gear foram desenvolvidos nos anos 60, sendo atualmente implementados em softwares [2, 3]. Porém, sendo adequado à resolução de equações da cinética química para problemas unidimensionais, eles exigem grandes volumes computacionais para a resolução dos problemas bidimensional e tridimensional. Por isso é essencial a busca de outros esquemas de integração.

### 3. Método de Integração-spline

No presente trabalho, com o objetivo de diminuir o volume computacional, foi testado, junto com o  $\theta$ -método (2.1), o método de integração-spline [8] das variáveis  $\gamma_i$  por polinômios quadráticos em cada passo de integração:

$$\gamma_i^{n+1}(\bar{\tau}) = a_i^{n+1} + b_i^{n+1}\bar{\tau} + c_i^{n+1}\bar{\tau}^2, \quad (3.1)$$

onde

$$\bar{\tau} = (\tau - \tau_n)/h_{n+1}; \quad 0 \leq \bar{\tau} \leq 1,$$

no intervalo  $(\tau_n, \tau_{n+1})$  e

$$\gamma_i^{n+1}(0) = \gamma_i^n; \quad \gamma_i^{n+1}(1) = \gamma_i^{n+1}$$

são valores de  $\gamma_i$  no início e no final do passo;  $a_i^{n+1}$ ,  $b_i^{n+1}$ ,  $c_i^{n+1}$  são coeficientes polinomiais que são necessários determinar. As duas versões deste método serão analisadas.

#### 3.1. Integração sem Correção (SK)

Admitimos que, nos limites entre passos, as variáveis  $\gamma_i$  e suas derivadas são iguais:

$$a) \gamma_i^n(1) = \gamma_i^{n+1}(0) \quad b) \frac{\partial \gamma_i^n(1)}{\partial \tau} = \frac{\partial \gamma_i^{n+1}(0)}{\partial \tau} \quad (3.2)$$

Usando (3.2) facilmente obtemos:

$$a) a_i^{n+1} = a_i^n + b_i^n + c_i^n \quad b) b_i^{n+1} = (b_i^n + 2c_i^n) \frac{h_{n+1}}{h_n} \quad (3.3)$$

ou seja, no início da integração no intervalo  $(\tau_n, \tau_{n+1})$ , os valores  $a_i^{n+1}$ ,  $b_i^{n+1}$  são conhecidos. Assim, na resolução das equações (1.1) pelo método de integração-spline, somente os coeficientes  $c_i^{n+1}$  são incógnitas e as equações podem ser reescritas na seguinte forma, supondo que serão satisfeitas nos pontos  $\tau_{n+1}$  (ou seja,  $\bar{\tau}_{n+1} = 1$ ):

$$F_i^{n+1} \equiv b_i^{n+1} + 2c_i^{n+1} - h_{n+1} f_i(\langle c_k^{n+1} \rangle) = 0, \quad (3.4)$$

onde  $h_{n+1} = \tau_{n+1} - \tau_n$ ;  $i = 1, \dots, n_s$ . Estas equações são resolvidas em cada passo junto com a equação (1.3).

Na resolução do sistema (1.3) e (3.4) é usado o método de Newton-Raphson, sendo que, para calcular o Jacobiano, obtém-se as derivadas parciais:

$$\frac{\partial F_i}{\partial c_k} = 2\delta_i^k + h_{n+1} \left[ e^{\gamma_i} \sum_j v_{ij} (\delta_i^k - n_{kj}) \Omega_j - \sum_p \sum_j v_{pj} n_{kj} \Omega_j \right]. \quad (3.5)$$

Os valores iniciais  $c_{i,0}^{n+1}$  para a integração no passo  $n + 1$  são determinados por:

$$c_{i,0}^{n+1} = c_i^n \left( \frac{h_{n+1}}{h_n} \right)^2 \quad (3.6)$$

extrapolando a 2ª derivada do intervalo  $(\tau_{n-1}, \tau_n)$  para o intervalo  $(\tau_n, \tau_{n+1})$ .

### 3.2. Integração com Correção (CK)

Nesta versão, após a resolução das equações (1.3) e (3.4) pelo procedimento SK e da determinação dos valores  $b_i^{n+1}$ ,  $c_i^{n+1}$ ,  $\gamma_i^{n+1}$  é realizada a correção dos coeficientes  $b_i^{n+2}$ , executando a interpolação pelos pontos  $\gamma_i^{n-1}$ ,  $\gamma_i^n$  e  $\gamma_i^{n+1}$ . Dessa forma, então, inicialmente temos as equações:

$$p_i = \gamma_i^{n-1}; \quad p_i + q_i h_n + s_i h_n^2 = \gamma_i^n; \quad (3.7)$$

$$p_i + q_i(h_n + h_{n+1}) + s_i(h_n + h_{n+1})^2 = \gamma_i^{n+1}, \quad (3.8)$$

de onde facilmente obtém-se

$$s_i = \left( \frac{h_n}{h_{n+1}} (\gamma_i^{n+1} - \gamma_i^n) - \gamma_i^n + \gamma_i^{n-1} \right) / (h_n^2 + h_{n+1} h_n); \quad (3.9)$$

$$q_i = (\gamma_i^n - \gamma_i^{n-1} - s_i h_n^2) / h_n, \quad (3.10)$$

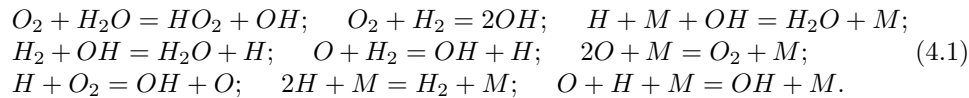
o que resulta

$$b_{ic}^{n+2} = (q_i + 2s_i(h_n + h_{n+1})) / h_{n+2} \quad (3.11)$$

e o valor  $c_{i,0}^{n+2}$  é determinado pela fórmula (3.6) substituindo  $n$  por  $(n+1)$ .

## 4. Análise Comparativa de $\theta$ -método e Esquemas da Integração-Spline

As primeiras pesquisas numéricas com o objetivo de comparar os três esquemas computacionais foram realizadas (código [3]) com o coeficiente de excesso do oxidante  $\alpha_{ox} = 2,016$ ;  $P = 1atm$ ; temperatura inicial  $T_{in} = 1000K$  (Fig. 1). O meio reagente “ $O_2 + H_2$ ” é composto pelas substâncias:  $H$ ,  $H_2$ ,  $O$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $OH$ ,  $HO_2$  e pelas reações:



No início do processo a temperatura quase não se altera, mas crescem as concentrações de átomos e de radicais. Num certo momento “acionam” as reações em “cadeia” que rapidamente geram em grandes quantidades  $H_2O$  e a energia. Então a temperatura atinge o valor  $\approx 3000K$ . Nestas condições, no fim do processo, evidencia-se o estado de equilíbrio químico da mistura reagente. Assim, a taxa de desvio deste estado é um critério importante (erro de cálculo -  $\delta_m$ ) na comparação dos esquemas entre si, determinado pela fórmula:

$$\delta_m = \frac{1}{n_s + 1} \left[ \sum_i |r_i^f - r_i^e| + |T_f - T_e| \right], \quad (4.2)$$

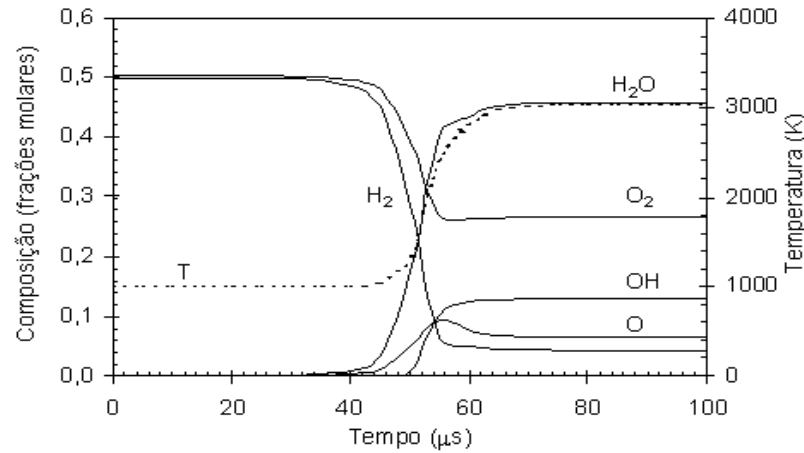


Figura 1: Alteração da composição dos produtos de combustão e T pelo tempo

onde o índice “e” representa o equilíbrio químico e “f”, a cinética química.

O volume de cálculo pode ser avaliado em cada esquema por três indicadores: o número total de passos de integração ( $\sum_p$ ), o número total de recálculos do Jacobiano ( $\sum_J$ ) e o número total de iterações ( $\sum_I$ ). Para sistemas simples do tipo (4.1), o volume computacional de recálculo do Jacobiano ( $V_J$ ) é pequeno em comparação ao volume necessário para uma iteração ( $V_I$ ). Mas, para os sistemas reagentes complexos o valor  $V_J$  pode ser muito maior do que  $V_I$ . O volume computacional das operações preparativas para um passo é quase igual a  $V_I$ . Por isso, na análise comparativa, foram usados os dois indicadores:  $\sum_{pI} = \sum_p + \sum_I$  e  $\sum_J$ .

Preliminarmente, para os esquemas SK e CK, foram realizadas as simulações para estabelecer os indicadores  $m_p$ ,  $J_1$  e  $m_a$ . Observou-se que dentro dos intervalos  $m_p = 10 \dots 20$ ;  $J_1 = 3 \dots 5$ ;  $m_a = 7 \dots 11$  a influência destes indicadores no volume computacional é pequena, mas fora destes intervalos este volume aumenta. É evidente que estes indicadores não controlam a precisão dos cálculos que é controlada pelos parâmetros  $\epsilon_N$  e  $\Delta_x$ . Então, para as simulações comparativas nos esquemas SK e CK, foram escolhidos os seguintes valores:  $m_p = 16$ ;  $J_1 = 3$ ;  $m_a = 9$ . Os valores  $m_a$  e  $m_p$  foram aumentados devido às grandezas  $c_i$  serem muito menores do que os valores  $\gamma_i$  e, provavelmente, será necessário determiná-los com maior precisão.

Primeiramente, para os três esquemas numéricos foram realizados cálculos alterando o parâmetro  $\epsilon_N$  (sendo  $\tau_f = 10^{-4} s$ ,  $\Delta_x(SK, CK) = 0,005$ ). Na Fig. 2, são apresentadas as dependências  $N_{pI} = f(\epsilon_N)$ ,  $N_J = f(\epsilon_N)$ .

Para o  $\theta$ -método, foi escolhido o parâmetro  $\Delta_x(\theta) = 0,005$  pois para maiores  $\Delta_x(\theta)$  o erro médio  $\delta_m(\theta)$  se tornou inadmissível. Os cálculos mostraram que, em quase todo o intervalo de alteração do  $\epsilon_N$ , os erros  $\delta_m$  foram constantes (Tabela I).

Observa-se que o esquema CK possui os erros  $\delta_m$  menores do que nos outros métodos:  $\delta_m(CK) \approx \delta_m(SK)/4 \approx \delta_m(\theta)/15$  mas, para a precisão “mais baixa” ( $\epsilon_N = 10^{-4}$ ), tem-se  $\delta_m(CK) \approx \delta_m(SK)$ . Os esquemas SK e CK são duas

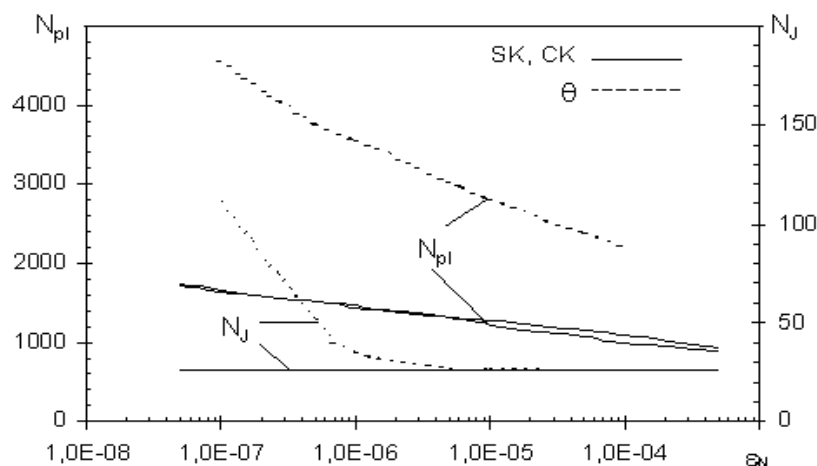


Figura 2: O volume computacional em função da precisão

vezes mais econômicos do que o  $\theta$ -método (Fig. 2). Os indicadores  $N_J$  são iguais para os esquemas SK e CK mas, na região de alta precisão para o  $\theta$ -método, observa-se aumento essencial deste indicador. Este efeito é provocado pela necessidade de realizar maior número de iterações em um passo de integração (com o recálculo posterior do Jacobiano) do que nos esquemas SK e CK. Considerando a relação  $c_i \ll \gamma_i$  para as simulações posteriores, foram escolhidos os valores:  $\epsilon_N(\theta) = 10^{-5}$  para  $\theta$ -método e  $\epsilon_N(SK, CK) = 0,5 \cdot 10^{-6}$  para os esquemas com a integração.

Tabela I - Influência da precisão ( $\epsilon_N$ ) nos erros totais ( $\delta_m$ )

Precisão	$10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$10^{-4}$
$\delta_m(SK) \cdot 10^4$	9,06	9,13	9,13	9,13	8,75	8,75	8,75
$\delta_m(CK) \cdot 10^4$	2,69	2,69	2,69	2,69	2,74	4,04	7,92
$\delta_m(\theta) \cdot 10^4$	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5	46,5

A influência do parâmetro  $\Delta_x$  nos erros de cálculo  $\delta_m$  foi determinado com  $\tau_f = 10^{-4}$  no intervalo  $\Delta_x = 0,001 \dots 0,08$ . Na Tabela II estão apresentados os erros  $\delta_m$  e, na Fig.3, os dados sobre os volumes computacionais para os três esquemas.

Tabela II - Influência do parâmetro  $\Delta_x$  nos erros totais ( $\delta_m$ )

$\Delta_x$	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,04	0,08
$\delta_m(SK) \cdot 10^4$	3,25	3,44	4,63	9,13	28,7	73,7	137
$\delta_m(CK) \cdot 10^4$	3,04	3,01	2,71	2,69	6,89	10,88	82,2
$\delta_m(\theta) \cdot 10^4$	10,6	18,7	46,2	94,9	210	446,5	604

Todos os três esquemas (Fig. 3) apresentam quase o mesmo volume computacional. Para pequenos valores de  $\Delta_x$  são observados volumes computacionais elevados e com o aumento de  $\Delta_x$  eles diminuem drasticamente. Esta dependência não

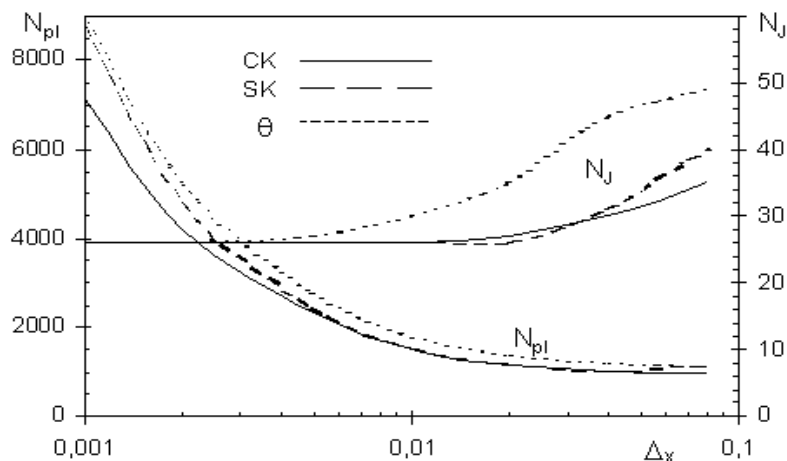


Figura 3: Volume computacional em função do  $\Delta_x$

é linear, o que se explica pela predominância de diferentes fatores no controle do passo de integração:

- para  $\Delta_x$  pequeno, o limite superior do passo é determinado por ele mesmo não permitindo aumentar o passo;
- para  $\Delta_x$  alto, este limite é determinado principalmente por  $m_a$  devido a um aumento do número de iterações necessárias ( $m_n$ ) para alcançar a precisão estabelecida  $\epsilon_N$ .

A Tabela II mostra que mesmos valores de  $\Delta_x$  geram erros  $\delta_m$  muito menores ( $\approx$  em 40 vezes) para os esquemas com a integração - spline. No  $\theta$ -método, o valor admissível do ponto de vista prático ( $\delta_m \approx 0,5\%$ ) corresponde a  $\Delta_x = 0,005$ . Para os esquemas SK e CK o mesmo valor de  $\delta_m$  corresponde a  $0,04 < \Delta_x < 0,08$ . Considerando  $\Delta_x(SK, CK) = 0,04$  e  $\Delta_x(\theta) = 0,005$  conclui-se que, para os esquemas SK e CK, os volumes computacionais são:  $N_{pI} \approx 1000$ ,  $N_J = 30$  e para o  $\theta$ -método:  $N_{pI} = 2800$ ,  $N_J = 27$ , ou seja, os métodos com a integração-spline são 2,5 vezes mais econômicos (pelo menos para o meio reagente escolhido e  $\tau_f = 10^{-4}$ ).

A influência do intervalo de integração ( $\tau_f$ ) no volume de cálculo apresenta-se na Fig. 4 onde  $\epsilon_N(\theta) = 10^{-5}$ ,  $\epsilon_N(SK, CK) = 0,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $\Delta_x(\theta) = 0,005$  e  $\Delta_x(SK, CK) = 0,01$ .

Os erros médios  $\delta_m$  permanecem constantes com a alteração de  $\tau_f$  e foram de  $\delta_m(SK) = 0,0009$ ,  $\delta_m(CK) = 0,00027$  e  $\delta_m(\theta) = 0,0046$ . A Fig. 4 evidencia que a relação dos volumes computacionais entre o esquema CK e  $\theta$ -método é quase constante:  $N_{pI}(CK) \approx N_{pI}(\theta)/2$ . Mas, o esquema SK apresentou resultados inesperados quando começando com  $\tau_f = 10^{-3}$ . Observou-se um aumento do indicador  $N_{pI}(SK)$  que, para  $\tau_f = 10^{-2}$ , tornou-se maior que  $N_{pI}(\theta)$  e, além disso, o valor de  $N_J$  (de 28 a 270) aumentou em 10 vezes. A causa deste efeito são as oscilações que surgem no esquema SK devido ao erro no coeficiente  $b_i$  que se conserva quando o sistema reagente atinge o estado do equilíbrio químico. Neste caso, o valor  $b_i^{n+1} \neq 0$



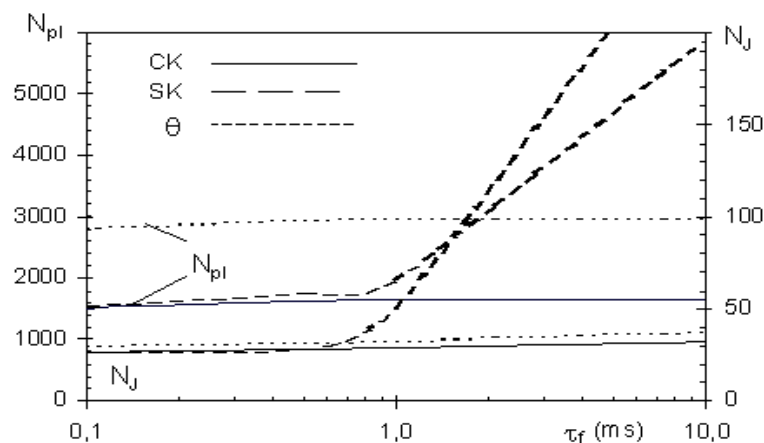


Figura 4: Volume computacional em função  $\tau_f$

mesmo que a composição do meio reagente não deva ser alterada. Então, o valor  $c_i^{n+1}$  tem que “compensar” a tendência de alterar a composição do meio reagente atribuindo o sinal contrário do coeficiente  $b_i^{n+1}$ . No resultado, ao fim do passo, a derivada  $\frac{dc_i}{d\tau}$ , ou seja,  $b_i^{n+2}$  muda o seu sinal e, então, no passo  $(n+2)$  o valor  $c_i^{n+2}$  também altera o sinal gerando a seqüência  $c_i^{n+3} \approx -c_i^{n+2}$ ;  $c_i^{n+4} \approx -c_i^{n+3}$  e assim por diante (Fig. 5). Estas oscilações atrapalham o aumento do passo de integração no esquema SK que conduz ao aumento do volume computacional.

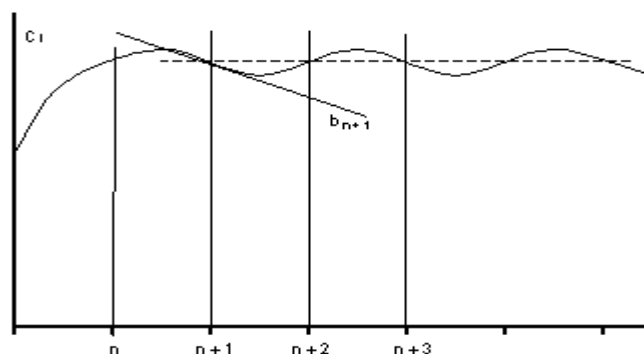


Figura 5: Alteração da variável  $c_i$  com a consecução do equilíbrio químico

## 5. Conclusões

O  $\theta$ -método [1, 7] criado nos anos 60 é utilizado amplamente na integração de equações rígidas da cinética química e atualmente está implantado nos aplicativos conhecidos [2, 3]. No entanto, a resolução das equações da cinética química

detalhada exige um grande volume de cálculos, sendo que a redução deste volume continua sendo atual e, neste trabalho, propôs-se o método de integração-spline (os esquemas SK e CK) por polinômios quadráticos para resolver estas equações.

As primeiras simulações realizadas para um meio reagente bastante simples mostraram que o método de integração-spline permite reduzir os esforços computacionais aproximadamente em duas vezes em comparação com o  $\theta$ -método e com maior precisão. Mas, o esquema SK gerou oscilações quando o sistema simulado alcançou o equilíbrio, provocando um grande aumento do volume computacional. Em futuras pesquisas faz-se necessário ampliar esta comparação para os meios reagentes mais complexos.

**Abstract.** The work is dedicated to the resolution of the detailed chemical kinetics equations which are complex and stiff ordinary differential equations. For many years this problem has been resolved using the  $\theta$  method with the transformation in algebraic equations and with the application of Newton-Raphson method. In this paper, instead of the  $\theta$  method, we propose the use of the spline integration by polynomials method, without correction (SK) and with correction (CK). We outline the method and provide numeric simulations for the medium reagent " $H_2 + O_2$ ". The comparative analysis of the methods shows that the spline integration method (in version CK) is at least twice more economical than the  $\theta$  method. But the SK scheme in large intervals of integration generate oscillations, resulting in an increased volume of computations.

## Referências

- [1] C.W. Gear, DIFSUB for Solution of Ordinary Differential Equations, *Communication of ACM*, **14**, No 3, (1971), 185-190.
- [2] R.J. Kee, F.M. Rupley e J.A. Miller, "CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics", Supersedes SAND89-8009, 1989.
- [3] V.G. Krioukov, V.I. Naoumov, A.V. Diomin, A.L. Abdulline e T.V. Trinos, "Combustão e Escoamento nas Unidades das Instalações Energéticas: Modelagem, Energética, Ecologia", Janus, Moscou, 1997.
- [4] V.G. Krioukov et al, "Modelagem Matemática para a Emissão de Poluentes", Anais do COBEM-CIDIM/95, Belo Horizonte, 1995.
- [5] K.K. Kuo, "Principles of Combustion", John Wiley & Sons, Singapore, 1986.
- [6] J.D. Lambert, "Numerical Methods for Ordinary Differential Systems", John Wiley Sons, (1993).
- [7] U.G. Pirumov e V.N. Kamsolov, "Cálculo de Escoamento Desequilibrado em Tuboiras", Boletim de AC USSR, Mecânica de líquido e de gás, N6, pp. 25-33, 1966.
- [8] S. Sallam, Stable Quadratic Spline Integration Method for Solving Stiff Ordinary Differential Equation, *Applied Mathematics and Computation*, **116**, No. 3 (2000), 245-255.