

# ESTUDO DE MECANISMOS DE CINÉTICA QUÍMICA DETALHADOS VIA TABULAÇÃO ADAPTATIVA *IN SITU*

**Aluno: Americo Barbosa da Cunha Junior**  
**Orientador: Luís Fernando Figueira da Silva**

## 1 Introdução

O estudo do processo de combustão requer a descrição dos mecanismos cinéticos das reações químicas elementares envolvidas no processo. Tipicamente, um mecanismo detalhado de cinética química para a descrição da reação de hidrocarbonetos com ar envolve algumas dezenas de espécies, centenas de reações elementares e escalas de tempo que variam em até nove ordens de grandeza.

A utilização de mecanismos detalhados de cinética química para a modelagem da combustão é uma tarefa que demanda grande esforço computacional. Essa dificuldade leva a necessidade de se desenvolver técnicas que permitiam a redução do custo computacional do problema a ser resolvido.

Uma nova metodologia para o tratamento de mecanismos detalhados de cinética química em problemas de combustão foi proposta por Pope, [8]. Esta nova técnica denomina-se tabulação adaptativa *in situ* (*in situ adaptive tabulation*), ISAT, e permite obter uma redução do tempo de computação em até três ordens de grandeza.

Este trabalho visa estudar a técnica ISAT, implementar a mesma em um código computacional existente e realizar testes de verificação funcional do mesmo. Após a verificação funcional, a eficiência computacional da metodologia implementada será testada.

## 2 Formulação do problema

Dado um escoamento reativo, o estado termodinâmico da mistura reativa pode ser caracterizado pela fração de massa das espécies químicas envolvidas  $Y_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n_s$ ), entalpia  $h$  e

pressão  $p$ . Uma maneira compacta de se representar o estado termodinâmico é através de um vetor,

$$\hat{\phi} = \{h, p, Y_1, Y_2, \dots, Y_{n_s}\}, \quad (1)$$

o qual não possui todas as componentes linearmente independentes, pois as frações de massa tem sua soma igual a unidade,

$$\sum_{i=1}^{n_s} Y_i = 1, \quad (2)$$

e o número de átomos de cada elemento químico ao longo da reação é preservado

$$\sum_{i=1}^{n_e} \mathcal{A}_{ij} = cte \quad j = 1, 2, \dots, n_s, \quad (3)$$

onde  $\mathcal{A}_{ij}$  é o número de átomos do elemento químico  $i$  na espécie química  $j$ ,  $n_s$  e  $n_e$  são respectivamente o número de espécies químicas e o número de elementos químicos presentes no mecanismo de reação.

Assim, o número de graus de liberdade de  $\hat{\phi}$  no espaço termodinâmico é

$$D = 2 + n_s - n_e - 1. \quad (4)$$

Define-se a composição (*compositon*)

$$\phi = \{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_D\}, \quad (5)$$

como o vetor cujas componentes formam um conjunto linearmente independente das componentes de  $\hat{\phi}$ . Essa definição tem como consequência que o estado termodinâmico da mistura reativa passa a ser completamente determinando por  $\phi$ .

Do tratamento da composição como um vetor, é imediato que esta faz parte de um espaço vetorial de dimesão  $D$ , denominado espaço de composição. A região deste espaço formada por todos os valores possíveis chama-se região realizável.

A taxa de evolução da composição é dada pelo sistema de equações diferenciais ordinarias (edo's) de primeira ordem

$$\frac{d\phi}{dt} = \mathbf{S}[\phi(t)] + \mathbf{M}(t), \quad (6)$$

onde  $\mathbf{S}$  é a taxa de variação devida à reação química e  $\mathbf{M}$  é a taxa de variação devida ao transporte das espécies químicas.

O termo de cinética química,  $\mathbf{S}$ , tem sua evolução dada pela lei de Arrhenius, [11]. Este termo possui uma dependência fortemente não linear com a temperatura.

A modelagem do termo de transporte,  $\mathbf{M}$ , não será tratada neste trabalho, mas pode ser encontrada em [3].

Usualmente, a equação de evolução da composição, (6), é resolvida a partir de um tempo inicial  $t_0$  para um intervalo de tempo  $\Delta t$  em duas etapas:

1. Dada a condição inicial  $\phi(t_0)$ , a equação de transporte

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \mathbf{M}(t), \quad (7)$$

é integrada e a solução denominada  $\phi^0$ .

2. Dada a condição inicial  $\phi^0$ , a equação de cinética química

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \mathbf{S}[\phi(t)], \quad (8)$$

é integrada para se obter uma aproximação para  $\phi(t_0 + \Delta t)$ .

O problema tratado pela metodologia ISAT é a solução da eq. (8), a partir de um tempo  $t_0$ , para um intervalo  $\Delta t$  fixo e um grande número de condições iniciais  $\phi^0$ .

As soluções da eq. (8) correspondem a trajetórias no espaço de composição. Conforme o intervalo de tempo  $\Delta t$  aumenta, a trajetória tende ao equilíbrio químico, como ilustra a figura 1.

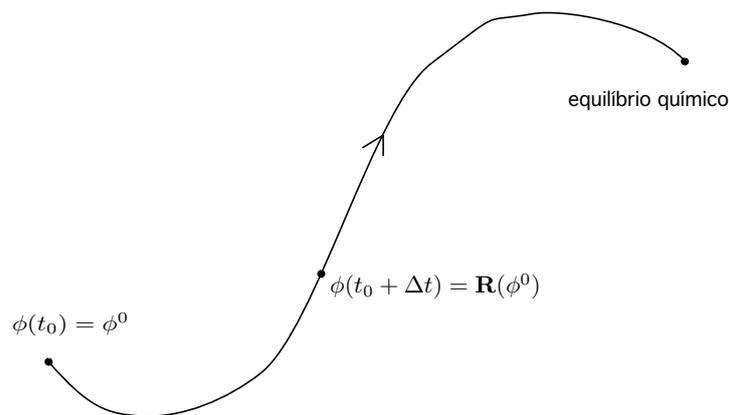


Figura 1: Trajetória no espaço de composição rumo ao equilíbrio químico.

A solução da eq. (8), a partir de  $t_0$ , para um  $\Delta t$  fixo e condição inicial  $\phi^0$ , denotada por  $\mathbf{R}(\phi^0, \Delta t)$ , é denominada mapeamento da reação (*reaction mapping*), pois a integração da equação de cinética química mapeia a condição inicial  $\phi(t_0) = \phi^0$  num valor igual a  $\phi(t_0 + \Delta t) = \mathbf{R}(\phi^0, \Delta t)$ .

## 3 Soluções aproximadas

### 3.1 Integração direta

A maneira imediata de resolver o problema é realizar uma integração numérica do sistema de equações de evolução. Esta solução é denominada integração direta (*direct integration*), DI.

Devido a não linearidade da eq. (6), uma solução via DI se torna inviável quando se deseja modelar problemas de combustão realistas utilizando mecanismos de cinética química envolvendo dezenas de espécies químicas.

### 3.2 Redução de mecanismo

Uma solução alternativa é a redução do número de graus de liberdade do mecanismo de cinética química no espaço termodinâmico.

Uma vez realizado o processo de redução pode-se usar DI para resolver o sistema edo's.

Nota-se, porém que a redução do mecanismo de cinética química sempre acarreta perda de informação contida neste.

## 4 Tabulação adaptativa *in situ* (ISAT)

Nesta seção é descrita a técnica de tabulação para o tratamento de mecanismos detalhados de cinética química, [8].

### 4.1 Região acessível

A região acessível do espaço de composição durante um processo de combustão é definida como o conjunto de composições  $\phi$  que podem efetivamente ser realizadas a partir de uma condição inicial  $\phi^0$ . Nota-se que a região acessível é bem menor que a região realizável no espaço D-dimensional.

Assim, um método de tabulação, em vez de tratar toda a região realizável, necessita somente acessar a região acessível.

A forma da região acessível é desconhecida antes da solução da equação de evolução. Por isso os valores calculados são sequencialmente tabelados durante a solução do escoamento reativo. Este processo é conhecido como tabulação *in situ*. Cada valor tabelado corresponde a uma composição que ocorre durante a reação química.

## 4.2 Mapeamento linear

A tabela criada pelo processo de tabulação armazena informação sobre o mapeamento da reação  $\mathbf{R}(\phi^0, t)$  para um ponto particular de tabulação  $\phi^0$ .

A figura 2 ilustra duas trajetórias, uma partindo de  $\phi^0$  e outra de um ponto próximo (*query point*)  $\phi^q$ .

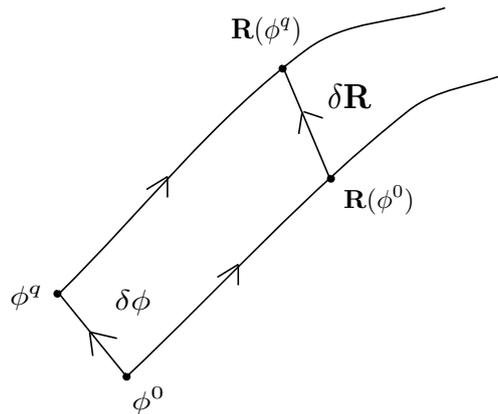


Figura 2: Mapeamentos das reações iniciando em  $\phi^0$  e  $\phi^q$ , além das definições de  $\delta\phi$  e  $\delta\mathbf{R}$ .

Nesta figura os deslocamentos na condição inicial  $\delta\phi$  e no mapeamento  $\delta\mathbf{R}$  são definidos como

$$\phi^q = \phi^0 + \delta\phi, \quad (9)$$

e

$$\mathbf{R}(\phi^q, t) = \mathbf{R}(\phi^0, t) + \delta\mathbf{R}. \quad (10)$$

Na tabela também é conveniente armazenar a matriz gradiente do mapeamento (*mapping gradient matrix*)  $\mathbf{A}(\phi^0, t)$ , definida como

$$A_{ij}(\phi, t) \equiv \frac{\partial R_i(\phi, t)}{\partial \phi_j}. \quad (11)$$

A matriz gradiente do mapeamento exprime a sensibilidade do mapeamento da reação a mudanças nas condições iniciais do problema.

Derivando-se no tempo a eq. (11), tem-se

$$\frac{d}{dt}\mathbf{A}(\phi^0, t) = \mathbf{J}[\phi^0(t)]\mathbf{A}(\phi^0, t), \quad (12)$$

onde  $\mathbf{J}$  é a matrix jacobiana

$$J_{ij} \equiv \frac{\partial S_i(\phi)}{\partial \phi_j}, \quad (13)$$

e a condição inicial do sistema é

$$\mathbf{A}(\phi^0, 0) = \mathbf{I}. \quad (14)$$

A partir dos elementos tabulados pode-se obter uma aproximação linear para  $\mathbf{R}(\phi^q, t)$  dada por

$$\mathbf{R}(\phi^q, t) \approx \mathbf{R}^l(\phi^q, t) \equiv \mathbf{R}(\phi^0, t) + \delta\mathbf{R}^l, \quad (15)$$

onde

$$\delta\mathbf{R}^l \equiv \mathbf{A}\delta\phi. \quad (16)$$

As características da matriz gradiente de mapeamento podem ser melhor apreciadas utilizando-se a decomposição SVD (*Singular Value Decomposition*) da matriz  $\mathbf{A}$ , [5],

$$\mathbf{A} = \mathbf{U}\mathbf{\Sigma}\mathbf{V}^T, \quad (17)$$

onde  $\mathbf{U}$  e  $\mathbf{V}$  são matrizes unitárias e  $\mathbf{\Sigma}$  é uma matriz diagonal cujos elementos ordenados,  $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_D \geq 0$ , são os valores singulares de  $\mathbf{A}$ .

Utilizando a decomposição SVD apresentada em (17) pode-se fazer uma mudança de base na eq. (16), reescrevendo-a como

$$\delta\hat{\mathbf{R}}_i^l = \sigma_i \delta\tilde{\phi}_i \quad i = 1, 2, \dots, D \quad (18)$$

onde

$$\delta\hat{\mathbf{R}}^l \equiv \mathbf{U}^T \delta\mathbf{R}^l, \quad (19)$$

e

$$\delta\tilde{\phi} \equiv \mathbf{V}^T \delta\phi. \quad (20)$$

Os valores singulares  $\sigma_i$  representam a sensibilidade de  $\mathbf{R}(\phi, t)$  a perturbações em  $\phi$  na direção singular  $i$ .

### 4.3 Erro local

Para fins de determinação do erro local de aproximação é definida a matriz  $\mathbf{B}$ , denominada matriz de escala. Utilizando-se a norma euclidiana defini-se o erro local  $\epsilon$  como

$$\epsilon \equiv |\mathbf{B} [\mathbf{R}(\phi^q, t) - \mathbf{R}^l(\phi^q, t)]| = |\mathbf{B}[\delta\mathbf{R} - \delta\mathbf{R}^l]|. \quad (21)$$

Nota-se que uma mudança de escala na composição  $\phi$  é definida como

$$\psi = \mathbf{B}\phi. \quad (22)$$

### 4.4 Região de precisão

A precisão do método de tabulação é controlada pela aproximação linear  $\mathbf{R}^l$  no ponto  $\phi^0$  somente se o erro local for menor que uma determinada tolerância  $\epsilon_{tol}$ . A região de precisão é definida como a região conexa de pontos  $\phi^q$ , centrada no ponto  $\phi^0$ , na qual o erro local  $\epsilon$  é menor que a tolerância  $\epsilon_{tol}$ . A figura 3 mostra um esboço desta região.

Para investigar a precisão do método tome uma aproximação constante ao invés de uma aproximação linear, ou seja,

$$\mathbf{R}(\phi^q, t) \approx \mathbf{R}^c(\phi^q, t) \equiv \mathbf{R}(\phi^0, t). \quad (23)$$

Agora o erro local é dado por

$$\epsilon_c \equiv |\mathbf{B} [\mathbf{R}(\phi^q, t) - \mathbf{R}^c(\phi^q, t)]|, \quad (24)$$

que pode ser simplificado

$$\epsilon_c = |\mathbf{B} \mathbf{A} \delta\phi|. \quad (25)$$

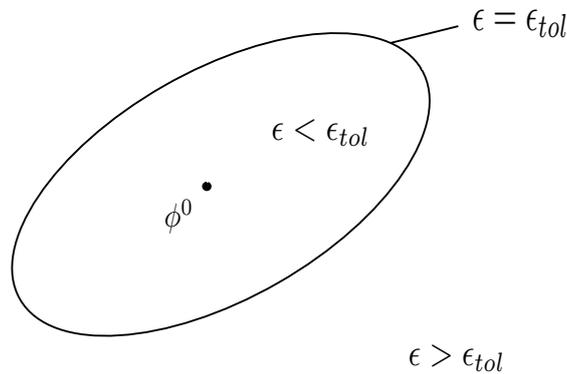


Figura 3: Região de precisão em torno do ponto  $\phi^0$ .

Na fronteira da região de precisão o erro  $\varepsilon_c$  é igual à tolerância  $\varepsilon_{tol}$ ,

$$\varepsilon_{tol}^2 = \varepsilon_c^2 = \delta\phi^T \mathbf{A}^T \mathbf{B}^T \mathbf{B} \mathbf{A} \delta\phi. \quad (26)$$

Note que a matriz simétrica positiva semi-definida  $\mathbf{A}^T \mathbf{B}^T \mathbf{B} \mathbf{A} / \varepsilon_{tol}^2$  pode ser expressa como

$$\mathbf{A}^T \mathbf{B}^T \mathbf{B} \mathbf{A} / \varepsilon_{tol}^2 = \mathbf{Q} \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q}^T, \quad (27)$$

onde  $\mathbf{Q}$  é uma matriz unitária e  $\mathbf{\Lambda}$  é uma matriz diagonal cujos elementos  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_D$  são não negativos.

Dividindo por  $\varepsilon_{tol}^2$  e utilizando a eq. (27) pode-se reescrever a eq. (26) como

$$1 = \delta\phi^T \mathbf{Q}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} \delta\phi, \quad (28)$$

o que mostra que a região de precisão tem a forma de um hiper-elipsóide cujos semi-eixos principais são  $l_i = 1/\sqrt{\lambda_i}$ .

Caso a matriz de escala  $\mathbf{B}$  seja igual a identidade e utilizando-se a decomposição SVD de  $\mathbf{A}$ , o lado esquerdo da eq. (27) pode ser reescrito como

$$\mathbf{V} \mathbf{\Sigma} \mathbf{U}^T \mathbf{U} \mathbf{\Sigma} \mathbf{V}^T / \varepsilon_{tol}^2 = \mathbf{V} \left( \frac{\mathbf{\Sigma}}{\varepsilon_{tol}} \right)^2 \mathbf{V}^T. \quad (29)$$

Neste caso tem-se

$$\mathbf{\Lambda} = \left( \frac{\mathbf{\Sigma}}{\varepsilon_{tol}} \right)^2, \quad (30)$$

logo os semi-eixos principais do hiper-elipsóide são iguais à

$$l_i = \varepsilon_{tol} / \sigma_i. \quad (31)$$

Obviamente o maior valor singular exerce grande influência na forma da região de precisão.

O método ISAT representa e faz uma estimativa para a região de precisão segundo as seguintes regras:

1. Supõe-se que a região de precisão, para o ponto de tabulação  $\phi^0$ , é bem aproximada por um hiper-elipsóide. Este hiper-elipsóide é chamado elipsóide de precisão (*ellipsoid of accuracy*), EOA, e é representado por duas matrizes, uma unitária  $\mathbf{Q}$  e outra diagonal  $\mathbf{\Lambda}$ . O ponto próximo  $\phi^q = \phi^0 + \delta\phi$  está dentro do EOA se satisfizer

$$\delta\phi^T \mathbf{Q}^T \mathbf{\Lambda} \mathbf{Q} \delta\phi \leq 1. \quad (32)$$

2. Baseado na eq. (27), uma estimativa inicial e conservativa para o EOA é

$$\mathbf{Q}^T \boldsymbol{\Lambda} \mathbf{Q} = \tilde{\mathbf{A}}^T \mathbf{B}^T \mathbf{B} \tilde{\mathbf{A}} / \varepsilon_{tol}^2, \quad (33)$$

onde  $\tilde{\mathbf{A}}$  é uma modificação de  $\mathbf{A}$  com o objetivo de evitar valores singulares muito pequenos. A decomposição SVD de  $\tilde{\mathbf{A}}$  é

$$\tilde{\mathbf{A}} = \mathbf{U} \tilde{\boldsymbol{\Sigma}} \mathbf{V}^T, \quad (34)$$

onde o valor singular  $\tilde{\sigma}_i$  é igual à  $\max\{1/2, \sigma_i\}$ .

3. Se durante os cálculos um ponto próximo  $\phi^q$  se encontrar na região de precisão (*i.e.*  $\varepsilon \leq \varepsilon_{tol}$ ), mas fora da estimativa do EOA, este último cresce (aumenta o hiper-volume). Este crescimento é ilustrado na figura 4. O novo EOA é o hiper-elipsóide de menor hiper-volume cujo centro é  $\phi^0$  e contém tanto  $\phi^q$  como o antigo EOA.

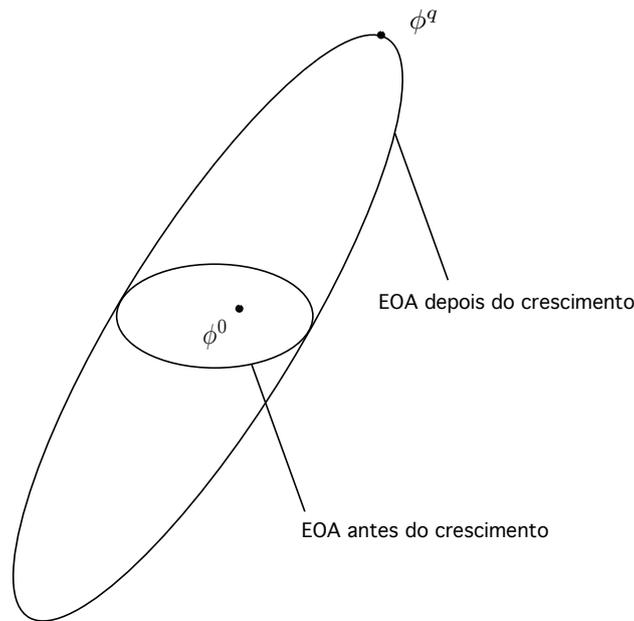


Figura 4: Crescimento do elipsóide de precisão.

## 4.5 Tabulação

Em termos funcionais, o código computacional que implementa a metodologia ISAT pode ser dividido em três módulos como mostrado na figura 5.

Inicialmente o módulo que define a física do problema, RFC, fornece ao ISAT o passo de tempo  $\Delta t$ , a matrix de escala  $\mathbf{B}$  e a tolerância  $\varepsilon_{tol}$ . Em seguida, num primeiro momento, RFC

transfere a próxima composição,  $\phi^q$ , ao ISAT que retorna o mapeamento correspondente  $\mathbf{R}(\phi^q)$ .

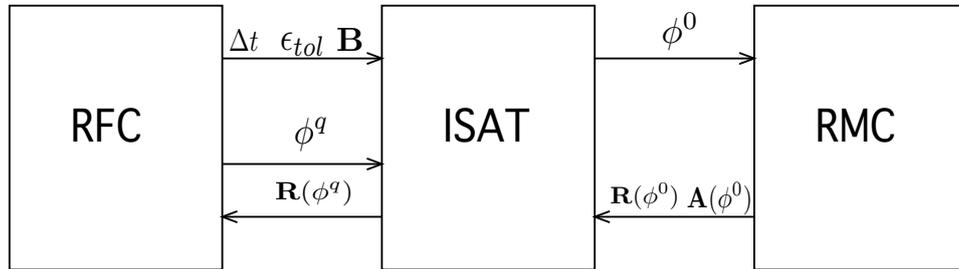


Figura 5: Módulos funcionais de um código computacional que utilize a metodologia ISAT.

Conforme os cálculos avançam e novas composições são recebidas, ISAT constrói uma tabela em forma de árvore binária. As informações necessárias para a construção da tabela são obtidas do módulo de integração das equações governantes, RMC.

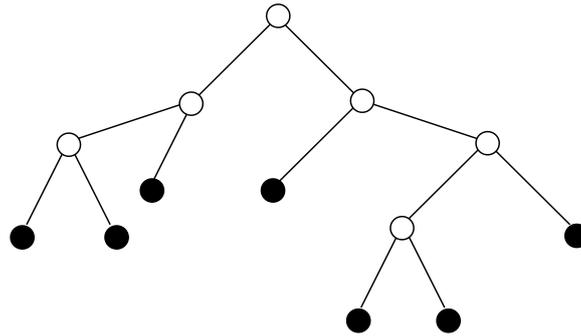


Figura 6: Árvore binária. Nós em branco e folhas em preto.

A árvore binária, mostrada na figura 6, consiste de elementos de dois tipos: nós e folhas.

Cada folha da árvore guarda as seguintes informações:

- $\phi^0$ : ponto de tabulação;
- $\mathbf{R}(\phi^0, \Delta t)$ : mapeamento da reação em  $\phi^0$ ;
- $\mathbf{A}(\phi^0, \Delta t)$ : matriz gradiente do mapeamento em  $\phi^0$ ;
- $\mathbf{Q}$ : matriz unitária do EOA;
- $\lambda$ : elementos da diagonal da matriz  $\mathbf{\Lambda}$  associada ao EOA.

Os três primeiros itens [ $\phi^0$ ,  $\mathbf{R}(\phi^0, \Delta t)$  e  $\mathbf{A}(\phi^0, \Delta t)$ ] são calculados somente uma vez, enquanto que os demais ( $\mathbf{Q}$  e  $\boldsymbol{\lambda}$ ) mudam sempre que o EOA cresce.

Quando o primeiro pronto próximo  $\phi^q$  é recebido, o primeiro armazenamento ocorre ( $\phi^0 = \phi^q$ ), e a árvore binária é iniciada como uma simples folha. O valor exato do mapeamento  $\mathbf{R}(\phi^0, \Delta t)$  é retornado.

O algoritmo para as etapas seguintes é:

1. Dada uma composição próxima  $\phi^q$ , a árvore binária é percorrida até que uma folha ( $\phi^0$ ) seja encontrada.
2. Utiliza-se a eq. (32) para determinar se  $\phi^q$  está ou não dentro do EOA.
3. Se  $\phi^q$  estiver dentro do EOA, a aproximação linear

$$\mathbf{R}^l(\phi^q, \Delta t) = \mathbf{R}(\phi^0, \Delta t) + \mathbf{A}(\phi^0, \Delta t)(\phi^q - \phi^0) \quad (35)$$

é retornada. Esta é a primeira de três possibilidades, chama-se recuperação (R).

4. No caso de  $\phi^q$  estar fora do EOA utiliza-se DI para determinar o mapeamento da reação e o erro é medido com a eq. (21).
5. Se o erro estiver dentro da tolerância  $\epsilon_{tol}$ , o EOA cresce e  $\mathbf{R}(\phi^q, \Delta t)$  é retornado. Esta saída denomina-se crescimento (G).
6. Caso o erro seja maior que a tolerância  $\epsilon_{tol}$  uma nova entrada baseada em  $\phi^q$  é armazenada na árvore binária. A figura 7 mostra a definição de um plano de corte (*cutting plane*) por um vetor  $v$  e um escalar  $a$  tais que todos os pontos com  $v^T \phi > a$  estejam à direita do plano de corte e todos os outros a esquerda. A orientação de  $v$  é de tal forma de  $\phi^q$  esteja à direita e  $\phi^0$  a esquerda. Em seguida a árvore binária é alterada conforme o mostrado na figura 8. A folha original ( $\phi^0$ ) é substituída por um nó em que o par  $(v, a)$  é armazenado. A folha esquerda deste nó corresponde a composição antiga  $\phi^0$ , enquanto que a folha direita corresponde a nova composição  $\phi^q$ . Esta saída denomina-se adição (A).

## 5 Resultados parciais

Um código computacional, em C++, que implementa a técnica ISAT para a solução de problemas que envolvem escoamentos reativos encontra-se em fase de verificação funcional. Nesta etapa testes vem sendo realizados a fim de verificar o funcionamento das funções e rotinas, bem como a comunicação entre o código e outros pacotes auxiliares. Estes pacotes auxiliares são o pacote de rotinas químicas *CHEMKIN*<sup>®</sup>, [6], o pacote de rotinas numéricas *GSL*, [4], e os

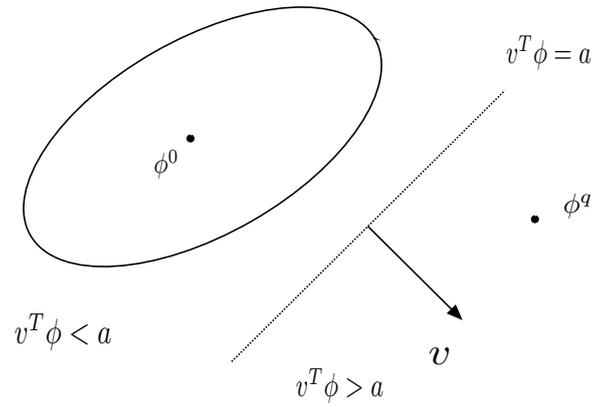


Figura 7: Plano de corte.

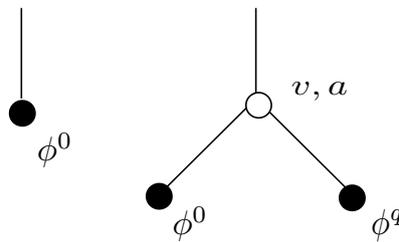


Figura 8: Árvore binária antes e depois da adição de um novo nó.

*solvers* para sistemas de edo's não lineares *CVODE*, [1], e *DASSLC*, [9].

Um resumo, descrevendo os resultados parciais obtidos até o presente momento, foi publicado no XIV Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica, [2].

## 6 Considerações finais

Resultados na literatura, [7] e [10], tem mostrado que a técnica ISAT oferece uma elevada relação custo/benefício no tratamento de problemas complexos de combustão, pois fornece resultados de acurácia satisfatória em tempo viável de computação.

Devido a baixa quantidade de publicações sobre a metodologia ISAT em português, não existe um consenso sobre a nomenclatura de seus termos técnicos na língua portuguesa. Por isto optou-se por utilizar tradução livre, seguida dos termos em inglês, nas definições.

## 7 Agradecimentos

Ao professor Guenther Carlos Krieger Filho e a equipe do Laboratório de Engenharia Térmica e Energia da USP, pelo código que serviu de base ao que se encontra em fase de testes e pela hospitalidade. Ao CNPq/PIBIC pelo apoio financeiro.

## Referências

- [1] COHEN, S. D., HINDMARSH, A. C. **CVODE User Guide**. Livermore: Lawrence Livermore National Laboratory, 1994.
- [2] CUNHA JUNIOR, A. B., FIGUEIRA DA SILVA, L. F. Estudo de Mecanismos de Cinética Química Detalhados via Tabulação Adaptativa *In Situ* (resumo). **XIV Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica**, Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2007.
- [3] FOX, R. O. **Computational Models for Turbulent Reacting Flows**. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2003. 419 p.
- [4] GALASSI, M. *et. al.* **GNU Scientific Library Reference Manual Edition 1.8**. Boston: Free Software Foundation, Inc., 2006.
- [5] GOLUB, G. H., VAN LOAN, C. F. **Matrix Computations**. 3rd ed. Baltimore: John Hopkins University Press, 1996. 694p.
- [6] KEE, R. J., RUPLEY, F. M., MILLER, J. A. **Chemkin-II: A Fortran Chemical Kinetics Packages for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics**. Livermore: Sandia National Laboratories, 1989. 127 p.
- [7] LIU, B. J. D., POPE, S. B. The performance of *in situ* adaptive tabulation in computations of turbulent flames. **Combustion Theory Modelling**, v.9, p. 549-568, 2005.
- [8] POPE, S. B. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using *in situ* adaptive tabulation. **Combustion Theory Modelling**, v.1, p. 41-63, 1997.
- [9] SECCHI, A. R. **DASSLC User's Manual Version 3.0**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2007.
- [10] SINGER, M. A. POPE, S. B., NAJM, H. N. Operator-splitting with ISAT to model reacting flow with detailed chemistry. **Combustion Theory Modelling**, v.10, p. 199-217, 2006.
- [11] WILLIAMS, F. A. **Combustion theory: the fundamental theory of chemically reacting flow systems**. 2nd ed. Cambridge: Perseus books, 1985. 680 p.