

ESTEVAN BONADIO AUGUSTO REZENDE

**OTIMIZAÇÃO DE MECANISMOS VIRTUAIS
DE CINÉTICA QUÍMICA:
DESENVOLVIMENTO DE SUBMECANISMOS
SATÉLITES PARA PREDIÇÃO DE POLUENTES**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA**

2026

ESTEVAN BONADIO AUGUSTO REZENDE

**OTIMIZAÇÃO DE MECANISMOS VIRTUAIS DE CINÉTICA
QUÍMICA: DESENVOLVIMENTO DE SUBMECANISMOS
SATÉLITES PARA PREDIÇÃO DE POLUENTES**

DISSERTAÇÃO submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Uberlândia como requisito para obtenção de título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Mecânica dos Fluidos

Orientador: Prof. Dr. João Marcelo Vedovotto

Coorientador: Dr. Ricardo Serfaty

Uberlândia - MG

2026

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

R467
2026 Rezende, Estevan Bonadio Augusto, 1998-
Otimização de mecanismos virtuais de cinética química [recurso eletrônico] : desenvolvimento de submecanismos satélites para predição de poluentes / Estevan Bonadio Augusto Rezende. - 2026.

Orientador: João Marcelo Vedovotto.

Coorientador: Ricardo Serfaty.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Engenharia Mecânica.

Modo de acesso: Internet.

DOI <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.182>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia mecânica. I. Vedovotto, João Marcelo, 1981-,
(Orient.). II. Serfaty, Ricardo, 1963-, (Coorient.). III. Universidade
Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Mecânica.
IV. Título.

CDU: 621

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Mecânica

Av. João Naves de Ávila, nº 2121, Bloco 1M, Sala 212 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-
MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4282 - www.posmecanicaufu.com.br - secposmec@mecanica.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Mecânica				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, nº 678, PPGEM				
Data:	12/02/2026	Hora de início:	13:30	Hora de encerramento:	16:15
Matrícula:	12422EMC007				
Nome do Discente:	Estevan Bonadio Augusto Rezende				
Título do Trabalho:	Otimização de Mecanismos Virtuais de Cinética Química: Desenvolvimento de Submecanismos Satélites para Predição de Poluentes				
Área de concentração:	Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos				
Linha de pesquisa:	Dinâmica dos Fluidos e Transferência de Calor				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Modelagem matemática e computacional de processos de corrosão e erosão em superfícies metálicas em tubulações das Unidades de Refino - MFLAB-PETROBRAS				

Reuniu-se por videoconferência a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, assim composta: Prof. Dr. Fernando Luiz Sacomano Filho - EP-USP; Prof. Dr. José dos Reis Vieira de Moura Jr - UFU; Dr. Ricardo Serfaty - PETROBRAS (coorientador) e Prof. Dr. João Marcelo Vedovotto - UFU; orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, Prof. Dr. João Marcelo Vedovotto, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos,

conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar, foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **João Marcelo Vedovotto, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/02/2026, às 16:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **José dos Reis Vieira de Moura Júnior, Professor(a) do Magistério Superior**, em 12/02/2026, às 16:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Luiz Sacomano Filho, Usuário Externo**, em 13/02/2026, às 09:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **ricardo serfaty, Usuário Externo**, em 13/02/2026, às 11:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **7022527** e o código CRC **2856BAD1**.

*Aos que me deram o suporte, para carregar esse
sentimento através da perseverança.*

AGRADECIMENTOS

Dedico meus agradecimentos à aqueles que estiveram ao meu lado na faculdade, no mestrado, na vida e nesse momento. A minha família, apesar de longe, sempre perto. Aos meus amigos, que sempre apoiaram minhas escolhas e visões. E em especial ao Prof. Dr. João Marcelo Vedovotto, Prof. Dr. Aristeu da Silveira Neto, Dr. Ricardo Serfaty, Prof. Dr. José dos Reis Vieira de Moura Jr, Prof. Dr. Fernando Luiz Sacomano Filho, tanto quanto a todos os professores da pós, da faculdade de mecânica e da própria Universidade Federal de Uberlândia por me guiarem com grande conhecimento e paciência na área de engenharia, pela oportunidade de trabalhar juntamente ao Laboratório de Mecânica dos Fluidos (MFLab) e pela orientação do presente trabalho.

Agradeço aos meus avós Orides e Márcia pelo apoio e suporte, tanto quanto meus pais Enoch e Paula, juntamente a minha irmã Barbara e todos meus tios, tias e primos, à família que sempre esteve perto de mim e os quais colocaram sua fé no meu caminho trilhado e no meu futuro. Agradeço também aos colegas de pós-graduação, de trabalho e de convivência do laboratório de mecânica dos fluidos, só pela leitura deste trecho, que já fique o meu agradecimento, colega ou estudioso.

Aos professores, diretores, técnicos, reitor, equipe de limpeza, equipe de manutenção e todos os quais fazem de seu trabalho a melhoria e manutenção da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), em especial ao núcleo da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEMEC). Agradeço à empresa Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS), pelo apoio não só ao meu projeto, mas ao MFLab e todos os colegas que fiz dentro de ambos. Estendo os agradecimentos às agências de fomento, CAPES, FAPEMIG, CNPq, PROPP, pelo apoio em participação e contínuo avanço do meu conhecimento, de uso à todos da comunidade.

Em memória de meus avós Durval e Maria do Carmo, tanto quanto ao meu companheiro tio João.

“The absurd is the essential concept and the first truth.”

(Albert Camus)

REZENDE, E. B. A., **Otimização de mecanismos virtuais de cinética química: desenvolvimento de submecanismos satélites para predição de poluentes** 2026. 158 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - MG, 2026.

RESUMO

O advento e o aumento da utilização de máquinas térmicas, motores diesel e de combustão interna nos últimos séculos, aliado ao uso crescente de combustíveis como hidrocarbonetos, amônia e hidrogênio, têm resultado em um aumento gradual de poluentes atmosféricos. A necessidade de reduzir essas emissões, visando atender a legislações ambientais rigorosas, como as especificadas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), impulsiona o desenvolvimento de ferramentas de simulação. Neste contexto, a Dinâmica dos Fluidos Computacional (CFD) com modelagem de química reativa surge como uma ferramenta poderosa para a prototipação, análise e otimização de projetos visando a redução de poluentes. Objetivo: o desenvolvimento de mecanismos cinéticos baseados na metodologia de Química Cinética Virtual, visando sua aplicação em simulações de uma caldeira industrial. Esta metodologia é adaptada com a adição de submecanismos satélites, a abordagem desenvolvida nesta dissertação, para possibilitar a marcação e predição de poluentes, focando inicialmente no monóxido de carbono (CO). A implementação desta base de predição no código de simulação do Laboratório de Mecânica dos Fluidos (MFLab) será precursor para projetos futuros. Tais projetos visam a implementação e expansão para outros poluentes de interesse, como óxidos de nitrogênio (NOx) e óxidos de enxofre (SOx). A principal vantagem do uso deste método, em detrimento do uso de mecanismos de cinética química detalhada, é o ganho significativo de desempenho computacional, promovido pela redução expressiva do número de espécies e reações químicas no modelo.

Palavras-chave: *Química Cinética Virtual, Formação de Poluentes, Redução de Mecanismos, Escoamentos Reativos, Submecanismos Satélites.*

REZENDE, E. B. A., **Optimization of virtual chemical kinetic mechanisms: development of satellite submechanisms for pollutant prediction** 2026. 158 p. Master's Thesis in Mechanical Engineering – Faculty of Mechanical Engineering, Federal University of Uberlândia, Uberlândia - MG, 2026.

ABSTRACT

The advent and widespread use of heat engines, diesel engines, and internal combustion engines over the last centuries, coupled with the increasing use of fuels such as hydrocarbons, ammonia, and hydrogen, have resulted in a gradual increase in atmospheric pollutants. The need to reduce these emissions to comply with strict environmental regulations, such as those specified by the National Environment Council (CONAMA), drives the development of simulation tools. In this context, Computational Fluid Dynamics (CFD) with reactive chemistry modeling emerges as a powerful tool for prototyping, analyzing, and optimizing designs aimed at reducing pollutants. This work aims to develop kinetic mechanisms based on the Virtual Chemical Kinetics methodology for application in industrial boiler simulations. This methodology is adapted with the addition of satellite submechanisms, an approach developed in this thesis, to enable the tracking and prediction of pollutants, initially focusing on carbon monoxide (CO). The implementation of this predictive framework in the simulation code of the Fluid Mechanics Laboratory (MFLab) will serve as a precursor for future projects. Such projects aim to implement and expand this framework to other pollutants of interest, such as nitrogen oxides (NO_x) and sulfur oxides (SO_x). The main advantage of using this method, as opposed to detailed chemical kinetics, is the significant gain in computational performance, driven by the substantial reduction in the number of species and chemical reactions in the model.

Keywords: *Virtual Chemical Kinetics, Pollutant Formation, Mechanism Reduction, Reactive Flows, Satellite Submechanisms.*

LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação no CAD da caldeira com queima tangencial em uma simulação fluidodinâmica de teste de mecanismo cinético e sua produção de poluente CO (esquerda).	30
2.1	Tendência do número de reações e espécies químicas em mecanismos químicos detalhados.	45
2.2	Caminhos principais da oxidação de Metano.	46
2.3	Distinção dos métodos de redução de mecanismos cinéticos químicos detalhados.	52
2.4	Grafo de relação direcionada (DRG) ilustrando a dependência entre espécies. As conexões em negrito indicam grupos fortemente acoplados.	55
2.5	Diagrama sem escala exemplificador de uma chama livre 1D utilizando o modelo virtual para fração mássica (parte inferior), temperatura e taxa de liberação de calor (parte superior).	62
2.6	Diagrama de criação de um mecanismo cinético virtual, descrevendo o fluxo das etapas de redução.	63
2.7	Comparação de metodologia detalhada (círculos), esquelética (linha verde) e virtual (linha vermelha) para combustível CRECKS em chama 1D, com tempo de execução de cada método.	64
2.8	Evolução espacial da temperatura da chama pré-misturada 1D para a mistura do combustível da caldeira. Gases frescos a 790 K e 1 atm, com razão de equivalência $\phi = 1,00$ (a) e $\phi = 1,40$ (b).	66
2.9	Representação gráfica do problema de Schaffer (SCH1). À esquerda: variação das funções objetivo no domínio de decisão, destacando a região de conflito. À direita: a Frente de Pareto correspondente no espaço dos objetivos.	71
2.10	Distribuição das soluções no espaço de objetivos ilustrando a multimodalidade do problema. Nota-se a presença de uma frente Pareto-ótima local distinta da frente Pareto-ótima global, mesmo com 40000 valores de chute a frente ótima global ainda é pouco populada.	72

2.11	Ilustração do fenômeno de especiação (simbolizada pelo grupo de $\circ$) e de formação de nichos (simbolizada pela distribuição uniforme na fronteira de Pareto) de uma população. Fronteira de Pareto ótima (linha preta).	73
3.1	Fluxograma explicativo dos módulos que compõem a metodologia computacional do trabalho.	75
3.2	Comparação de valores de Lewis (símbolos) para espécies químicas em chama estequiométrica de CH_4 e de número de Prandtl da mistura (linha cinza). . . .	90
3.3	Efeito de superadiabaticidade em uma malha refinada (laranja) e grossa (azul) em função de sua razão de equivalência. A imagem inferior direita demonstra as diferenças entre as malhas.	93
3.4	Comparação de uma distribuição uniforme linear (azul) e uma distribuição logarítmica uniforme (vermelho) de uma variável de otimização normalizada para $f(x) \in [10^{-3}; 10^2]$	103
3.5	Comparação de uma distribuição uniforme linear (azul) e uma distribuição logarítmica uniforme sinalizada (vermelho) de uma variável de otimização normalizada para $ f(x) \in [10^{-3}; 10^2]$ com zoom na região $x \in [-0.03; 0.03]$	104
3.6	Resultado exemplificativo de uma otimização de 3 chamas: Taxa de liberação de calor e erro L_2 associado.	107
3.7	Estrutura da chama laminar pré-misturada em três níveis de detalhamento: (a) hidrodinâmico, (b) transporte-difusivo e (c) estrutura cinética detalhada. . . .	110
3.8	Esquematização da evolução fenomenológica de uma chama livre 1D pré-misturada, para perfis de temperatura (T), velocidade(u) e entalpia total(h), direção da troca de calor (Q).	111
3.9	Comparação da entalpia de uma chama livre 1D pre-misturada de $\text{CH}_4 + \text{GRI-Mech 3.0} - \phi = 0,5$: F1 - <i>Mix-Ave</i> malha pouco refinada, F2 - Multicomponente malha pouco refinada, F3 - <i>Mix-Ave</i> malha muito refinada, F4 - Multicomponente+Soret malha muito refinada.	113
4.1	Comparação dos resultados de otimização de viscosidade e condutividade térmica (imagens superiores) com erros relativos (imagem inferior) para gás queimado (vermelho) e fresco (azul).	117

4.2	Resultado de viscosidade e condutividade térmica em relação a razão de equivalência e temperatura da chama 1D de referência. Mapa de erros 3D para as condições frescas e queimadas.	118
4.3	Estudo da decomposição por ASF dos erros da otimização multiobjetivo de transporte com seus dados estatísticos.	119
4.4	Resultado das propriedades virtuais σ e σ_r de CH ₄ utilizando a metodologia ALS e mínimos quadrados respectivamente.	119
4.5	Comparação entre valores dos valores de referência (preto) e virtual (vermelho) para c_p e h da mistura queimada. Resultado da entalpia de formação dos produtos (direita em preto). Resultados por razão de equivalência.	120
4.6	Comparação entre as temperaturas adiabáticas de chama calculadas para a mistura virtual e de referência.	120
4.7	Perfis das propriedades físicas da otimização de 3 chamas. Chama de referência (pontos pretos) vs. chama otimizada (linha e quadrado vermelhos), para $\phi = [0,6; 1,0; 1,4]$	123
4.8	Comparação dos perfis de entalpia da etapa 2 otimizada, malha pouco refinada com efeitos adversos de entalpia.	124
4.9	Demonstração das entalpias sensíveis, de formação e total ao decorrer uma chama virtual e de referência com malha mais refinada. Resultado utilizando a chama otimizada (a partir de malha mal refinada) do canto inferior direito. . . .	125
4.10	Perfis das propriedades físicas da otimização PBP $\phi = 0,85$. Chama de referência (pontos pretos) vs. chama otimizada (linha e quadrado vermelhos). . . .	127
4.11	Perfis das propriedades físicas da otimização PBP $\phi = 1,50$. Chama de referência (pontos pretos) vs. chama otimizada (linha e quadrado vermelhos). . . .	128
4.12	Comparação dos perfis de fração mássica de CO para a etapa de 3 chamas: $\phi = [0,7; 1,10; 1,60]$	130
4.13	Comparação dos perfis de frações mássicas de CO otimizadas, virtual (linha vermelha) e de referência (preto).	131
4.14	Gráficos das funções de correção finais obtidas do modelo reduzido virtual, representando o mecanismo de combustível principal (esquerda) e submecanismo poluente CO (direita).	132

4.15	Fração Mássica de CO utilizando GRI-Mech 3.0 (esquerda) e o submecanismo de CO virtual (direita). Resultados de uma chama em um domínio de duto fechado de seção quadrada de livre propagação $\phi = 0,9$ (superior) e $\phi = 1,6$ (inferior) em CFD.	134
4.16	Perfis de massa molecular média da chama da etapa 2, referência (preto) em comparação ao virtual (linha vermelha pontilhada) para $\phi = [0,60; 1,00; 1,50]$	135
4.17	Comparação da entalpia dos gases queimados da etapa 1 virtual com a chama de referência, utilizando uma referência criada através de uma malha fina com modelo multicomponente e efeito de Soret.	136
4.18	Comparação dois a dois das variáveis de otimização multiobjetivo: SL, massa média molecular, c_p e HRR. Estrela vermelha representa o melhor indivíduo da decomposição, quadrado e triângulo amarelo o indivíduo com menor erro associado ao eixo X e Y, respectivamente.	138
4.19	Resultado de 3 chamas virtuais convergidas $\phi = [0,50; 1,00; 1,60]$: perfil de entalpia de referência (preto) e do virtual otimizado (linha vermelha) desta chama.	138
4.20	Resultado de 3 chamas virtuais multiobjetivo $\phi = [0,50; 1,00; 1,60]$: perfil de massa média molecular de referência (preto) e do virtual otimizado (linha vermelha).	139
4.21	Perfis das propriedades físicas da etapa 2 da otimização multiobjetivo. Chama de referência (pontos pretos) vs. chama otimizada (linha e quadrado vermelhos).	140
A.1	Comparação entre o c_p/R do C_3H_8 (linha contínua preta) e o polinômio convergido da amostragem aleatória (linha tracejada vermelha). As regiões sombreadas indicam as temperaturas fora do intervalo de calibração.	148

LISTA DE TABELAS

2.1	Composição típica do gás resultante de queima parcial e do Gás Suplementar .	65
3.1	Parâmetros do Combustível Principal Virtual: 3 Chamas	97
3.2	Parâmetros do Combustível Principal Virtual	98
3.3	Parâmetros do Combustível Principal Virtual: PBP	98
3.4	Parâmetros do Submecanismo de CO Virtual	99
3.5	Parâmetros do Submecanismo CO Virtual PBP	100
3.6	Comparação das propriedades globais das chamas simuladas (F1-F4) contra o equilíbrio químico.	114
3.7	Comparação das frações mássicas (Y) entre o estado queimado da simulação cinética (F4) e o equilíbrio químico (Gibbs).	114
4.1	Variação da constante de equilíbrio (K_c) em função da razão de equivalência (ϕ)	122
A	Resultado estatístico combinado para todos os otimizadores de função usando diferentes distribuições (melhores resultados em negrito).	146

LISTA DE SÍMBOLOS

$a_{n,k}$	Coeficiente n do polinômio NASA7 da espécie k
A_j	Fator pré-exponencial da reação j [(m ³ /kmol) ^{$n-1$} s ⁻¹]
b_j	Expoente de dependência da temperatura da reação j [-]
c	Variável de progresso [-]
c_p	Calor específico à pressão constante [J/(kg·K)]
$c_{p,k}$	Calor específico da espécie k [J/(kg·K)]
$c_{p,mix}$	Calor específico da mistura [J/(kg·K)]
D	Difusividade mássica [m ² /s]
D_{km}	Coeficiente de difusão binário [m ² /s]
D_{im}	Coeficiente de difusão efetivo [m ² /s]
E_a	Energia de ativação [kJ/kmol]
$E_{a,j}$	Energia de ativação da reação j [kJ/kmol]
f_i	Função objetivo i [-]
F	Força de corpo [N/m ³]
g	Energia livre de Gibbs específica [J/kg]
h	Entalpia específica [J/kg]
h_k	Entalpia específica da espécie k [J/kg]
h_{mix}	Entalpia específica da mistura [J/kg]
h_{tot}	Entalpia total específica [J/kg]
j_k	Fluxo difusivo mássico da espécie k [kg/(m ² ·s)]
j_k^*	Fluxo difusivo aproximado da espécie k [kg/(m ² ·s)]
$k_{f,j}$	Constante de taxa direta da reação j [(m ³ /kmol) ^{$n-1$} s ⁻¹]

$k_{r,j}$	Constante de taxa reversa da reação j [(m ³ /kmol) ^{$n-1$} s ⁻¹]
K_c	Constante de equilíbrio termodinâmico [-]
lb	Limite inferior (<i>lower bound</i>)
m	Massa; Inclinação [kg]; [-]
$\dot{m}$	Taxa de fluxo mássico [kg/(m ² ·s)]
M	Número de reações [-]
M_i	Massa molar da espécie i [kg/kmol]
n	Ordem global de reação [-]
N_p	Número de produtos virtuais [-]
N_s	Número de espécies [-]
N_ϕ	Número de pontos de razão de equivalência [-]
p	Pressão [Pa]
P	Pressão [Pa]
P_{atm}	Pressão atmosférica [Pa]
P_{ref}	Pressão de referência [Pa]
q	Taxa de liberação de calor [W/m ³]
$\dot{q}$	Termo fonte de calor químico [W/m ³]
Q	Calor [J]
r_{AB}	Coeficiente de interação DRG [-]
R	Constante do gás [J/(kg·K)]
R_j	Taxa de reação j [kmol/(m ³ ·s)]
$R_{f,j}$	Taxa direta da reação j [kmol/(m ³ ·s)]
$R_{r,j}$	Taxa reversa da reação j [kmol/(m ³ ·s)]
R_u	Constante universal dos gases [J/(kmol·K)]
s	Entropia específica; Constante estequiométrica [J/(kg·K)]; [-]
s_k	Entropia específica da espécie k [J/(kg·K)]

s_{mix}	Entropia específica da mistura [J/(kg·K)]
S	Entropia (propriedade extensiva) [J/K]
S_L	Velocidade de chama laminar [m/s]
t	Tempo [s]
T	Temperatura [K]
T_0	Temperatura de referência [K]
T_b	Temperatura do gás queimado [K]
T_u	Temperatura do gás fresco [K]
T_{ad}	Temperatura adiabática [K]
T_{ref}	Temperatura de referência (298,15 K) [K]
u	Velocidade axial [m/s]
ub	Limite superior (<i>upper bound</i>)
w_i	Peso/fator de ponderação [-]
W_k	Massa molar da espécie k [kg/kmol]
$\bar{W}$	Massa média molecular da mistura [kg/kmol]
x	Coordenada espacial [m]
x_{var}	Variável normalizada de otimização [-]
x_{sign}	Variável de sinal [-]
X_k	Fração molar da espécie k [-]
Y_k	Fração mássica da espécie k [-]
$Y_{k,0}$	Fração mássica de entrada da espécie k [-]
z	Coordenada espacial axial [m]
z_{in}	Coordenada de entrada [m]
z_{out}	Coordenada de saída [m]
Z	Fração de mistura [-]

α	Difusividade térmica; Coeficiente estequiométrico mássico; Ordem de reação; Coeficiente de distribuição [m ² /s]; [-]
α_j	Ordem de reação da espécie na reação j [-]
α_k^ϕ	Coeficiente de distribuição do produto k em ϕ [-]
β	Expoente da lei de potência de viscosidade; Ordem de reação [-]
β_j	Ordem de reação da espécie na reação j [-]
χ	Taxa de dissipação escalar [1/s]
δ	Espessura de chama [m]
δ_L	Espessura térmica de chama [m]
δ_{ij}	Delta de Kronecker [-]
Δ	Operador de variação
Δh_f^0	Entalpia de formação padrão [J/kg]
ΔG°	Variação de energia livre de Gibbs padrão [J/kmol]
Δs	Variação de entropia [J/(kg·K)]
κ	Condutividade térmica [W/(m·K)]
λ	Condutividade térmica [W/(m·K)]
ℓ_D	Espessura total da chama [m]
ℓ_R	Espessura da zona de reação [m]
μ	Viscosidade dinâmica [Pa·s]
μ_0	Viscosidade de referência [Pa·s]
ν	Coeficiente estequiométrico molar [-]
$\nu_{k,j}$	Coeficiente estequiométrico líquido da espécie k na reação j [-]
ϕ	Razão de equivalência [-]
ψ	Propriedade genérica
Ψ	Propriedade média da mistura
ρ	Massa específica/Densidade [kg/m ³]

ρ_u	Densidade do gás fresco [kg/m ³]
ρ_b	Densidade do gás queimado [kg/m ³]
σ	Termo alvo termodinâmico; Composição de mistura
σ_m^ϕ	Termo alvo do coeficiente m em ϕ
τ	Tempo característico; Tensor de tensões viscosas [s]; [Pa]
τ_{ign}	Tempo de atraso de ignição [s]
τ_{ij}	Componente do tensor de tensões viscosas [Pa]
ω	Taxa de produção [kmol/(m ³ ·s)]
$\dot{\omega}_k$	Taxa de produção molar da espécie k [kmol/(m ³ ·s)]
Da	Número de Damköhler [-]
Le	Número de Lewis [-]
Ma	Número de Mach [-]
Pr	Número de Prandtl [-]
Pr_0	Número de Prandtl de referência [-]
Re	Número de Reynolds [-]
Ze	Número de Zeldovich [-]
ALS	<i>Alternating Least Squares</i> (Mínimos Quadrados Alternados)
ASF	<i>Achievement Scalarizing Function</i> (Função de Escalarização de Realização)
BVLS	<i>Bounded-Variable Least Squares</i> (Mínimos Quadrados com Variáveis Limitadas)
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i> (Dinâmica dos Fluidos Computacional)
CFL	Condição de Courant-Friedrichs-Lewy
CMA-ES	<i>Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy</i>

CSP	<i>Computational Singular Perturbation</i>
CSV	<i>Comma Separated Values</i> (Valores Separados por Vírgula)
CVODE	Solver de equações diferenciais ordinárias
DE	<i>Differential Evolution</i> (Evolução Diferencial)
DNS	<i>Direct Numerical Simulation</i> (Simulação Numérica Direta)
DRG	<i>Directed Relation Graph</i> (Grafo de Relação Direcionada)
DRGEP	<i>DRG with Error Propagation</i>
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EDP	Equação Diferencial Parcial
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> (Craqueamento Catalítico Fluido)
FGM	<i>Flamelet-Generated Manifolds</i>
FPI	<i>Flame Prolongation of ILDM</i>
FPV	<i>Flame-Progress Variable</i>
FSI	<i>Fluid-Structure Interaction</i> (Interação Fluido-Estrutura)
GA	<i>Genetic Algorithm</i> (Algoritmo Genético)
HPC	<i>High Performance Computing</i> (Computação de Alto Desempenho)
HRR	<i>Heat Release Rate</i> (Taxa de Liberação de Calor)
ILDM	<i>Intrinsic Low-Dimensional Manifold</i>
JANAF	<i>Joint Army-Navy-Air Force</i> (Tabelas termodinâmicas)
LES	<i>Large Eddy Simulation</i> (Simulação de Grandes Vórtices)
LHS	<i>Latin Hypercube Sampling</i> (Amostragem de Hipercubo Latino)
LIN	Distribuição Linear
LUD	Distribuição Logarítmica Uniforme
MFLab	Laboratório de Mecânica dos Fluidos da UFU
MFSim	Software de CFD do MFLab
NASA7	Formato de polinômio NASA com 7 coeficientes

NSGA	<i>Non-dominated Sorting Genetic Algorithm</i>
PBP	<i>Point-by-Point</i> (Ponto a Ponto)
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> (Análise de Componentes Principais)
PISO	<i>Pressure-Implicit with Splitting of Operators</i>
PSO	<i>Particle Swarm Optimization</i> (Otimização por Enxame de Partículas)
PSR	<i>Perfectly Stirred Reactor</i> (Reator Perfeitamente Agitado)
QSS	<i>Quasi-Steady State</i> (Estado Quase Estacionário)
QSSR	<i>Quasi-Steady State Reduction</i>
SLUD	Distribuição Logarítmica Uniforme Sinalizada
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UHC	<i>Unburned Hydrocarbons</i> (Hidrocarbonetos Não Queimados)
VODE	Solver de EDOs com coeficientes variáveis
YAML	<i>Yet Another Markup Language</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
1.1	MOTIVAÇÃO PELO TEMA	27
1.2	OBJETIVO INDUSTRIAL	29
1.3	OBJETIVO TÉCNICO CIENTÍFICO	31
1.4	METODOLOGIA	31
1.5	ESTRUTURA DO TRABALHO	32
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1	CINÉTICA QUÍMICA COMPUTACIONAL	33
2.1.1	Taxa de reação	33
2.1.1.1	Dependência da temperatura	34
2.1.1.2	Dependência da concentração	34
2.1.2	Termodinâmica química	35
2.1.2.1	Energia e termo fonte de calor	37
2.1.2.2	Tipos de reatores e balanço de entropia	37
2.1.3	Formulação do sistema: equações de balanço e termo fonte químico	38
2.1.3.1	O termo fonte químico	38
2.1.3.2	Reatores homogêneos (0D)	39
2.1.3.3	Chamas laminares unidimensionais (1D)	39
2.1.4	Mecanismos químicos detalhados	42
2.2	MODELAGEM DE ESCOAMENTOS REATIVOS E O CUSTO COMPUTACIONAL	42
2.2.1	O desafio computacional do acoplamento da química	43
2.3	METODOLOGIA DE REDUÇÃO DE MECANISMOS CINÉTICOS	44
2.3.1	Funções objetivo da redução	46
2.3.1.1	Temperatura de equilíbrio adiabático	47
2.3.1.2	Velocidade de chama laminar	47
2.3.1.3	Perfis de temperatura e espécies	48

2.3.1.4	Tempo de ignição	48
2.3.1.5	Predição de poluentes	49
2.3.1.6	Funções objetivas secundárias e restrições físicas	50
2.3.1.6.1	Consistência termodinâmica (c_p, h, g)	50
2.3.1.6.2	Expansão térmica e espessura de chama	50
2.3.1.6.3	Limites de extinção por estiramento	51
2.3.1.6.4	Propriedades de transporte e difusão preferencial	51
2.3.2	Panorama geral de outras abordagens de redução	52
2.3.2.1	Mecanismos globais otimizados	53
2.3.2.2	Métodos sistemáticos de redução	54
2.3.2.3	Química tabulada baseada em <i>flamelets</i>	56
2.3.2.4	Aplicações e limitações	58
2.3.3	Síntese e necessidade de extensão de abordagens	59
2.4	REDUÇÃO POR CINÉTICA QUÍMICA VIRTUAL	61
2.4.1	Implementação e desenvolvimento no MFLab	64
2.4.2	Extensão para predição de poluentes	66
2.5	MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO E FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS	67
2.5.1	Metodologias de otimização heurística	68
2.5.1.1	Algoritmos genéticos	69
2.5.1.2	Evolução diferencial	69
2.5.1.3	Adaptação de matriz de covariância	69
2.5.1.4	Algoritmos genéticos multiobjetivo: NSGA-II e NSGA-III	70
2.6	MFSIM	73
2.7	FECHAMENTO DO CAPÍTULO	74
3	MODELAGEM MATEMÁTICA E NUMÉRICO-COMPUTACIONAL	75
3.1	EQUAÇÃO DE CHAMA LIVRE PRÉ-MISTURADA 1D: MODELO COMPUTACIONAL	76
3.1.1	Modelagem do transporte	77
3.1.2	Modelo de Lewis unitário	77
3.1.3	Condições de contorno	79
3.1.4	Condições de contorno com hipótese de Lewis unitário	79
3.2	MODELAGEM DAS ESPÉCIES VIRTUAIS	80

3.2.1	Reações virtuais	80
3.2.2	Propriedades intensivas virtuais	82
3.2.2.1	Propriedades termodinâmicas virtuais	86
3.2.2.2	Definição da massa molecular das espécies virtuais	88
3.2.2.3	Constante de equilíbrio do satélite virtual: termodinâmica	89
3.2.3	Propriedades de transporte virtuais	89
3.2.4	Massa molecular e entalpia de formação da espécie intermediária	90
3.2.4.1	Metodologia original	91
3.2.4.2	Metodologia de otimização	91
3.3	CINÉTICA QUÍMICA VIRTUAL: TAXAS	92
3.4	OTIMIZAÇÃO DAS CHAMAS 1D LIVRES	96
3.4.1	Parâmetros de otimização virtual	96
3.4.1.1	Otimização do intervalo de flamabilidade	96
3.4.1.2	Otimização ponto a ponto	98
3.4.1.3	Otimização do submecanismo satélite	99
3.4.1.4	Otimização do submecanismo satélite: PBP	99
3.5	METODOLOGIA COMPUTACIONAL	100
3.5.1	Ordem de grandeza: variáveis de otimização	102
3.5.2	Metodologia de otimização	105
3.5.2.1	Métricas de erro	106
3.5.2.2	Variáveis associadas da otimização	108
3.5.2.3	Convergência de malha	111
3.5.2.4	Graus de liberdade livres e <i>overfitting</i>	114
3.6	FECHAMENTO DO CAPÍTULO	115
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	116
4.1	ETAPA 1: BASE DE DADOS VIRTUAL	116
4.2	ETAPA 2: OTIMIZAÇÃO DO COMBUSTÍVEL PRINCIPAL VIRTUAL	121
4.2.1	Etapa 2b: Otimização ponto a ponto (PBP)	126
4.3	ETAPA 3: OTIMIZAÇÃO DO SUBMECANISMO POLUENTE SATÉLITE	129
4.4	AUTOMATIZAÇÃO PROCEDIMENTAL	135
4.5	OTIMIZAÇÃO E <i>OVERFITTING</i> TERMOFÍSICO	137

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	141
APÊNDICE A	143

1 INTRODUÇÃO

Devido ao aumento do poder computacional, ocorreu naturalmente uma defasagem da prototipação física, em favor das simulações numéricas (AL-SHEBEEB, 2016). Apesar desse avanço, o poder computacional requerido para que seja feita uma simulação detalhada com a alta acurácia ainda é proibitivo. Além disso, a combustão e os fenômenos envolvidos nela ainda não são totalmente compreendidos, como pode ser notado pelo contínuo desenvolvimento de mecanismos cinéticos. Por essas razões, aplicações utilizando simulação numérica detalhada para uma caldeira, um motor a combustão, ou até de um motor de foguete são praticamente inviáveis na atualidade. Portanto novas metodologias, mais eficientes, se tornam necessárias e estão em contínua investigação (CHETVERUSHKIN; YAKOBOVSKIY, 2021; RAMÍREZ-MIRANDA *et al.*, 2022).

Dada a complexidade para resolver o acoplamento entre a química da combustão e a turbulência, somada às mudanças bruscas nas propriedades do escoamento, faz com que esse tipo de simulação fique restrita a ferramentas para casos específicos (TINOCO; LINDQVIST; FRID, 2010). Embora existam métodos simplificados, muitos desses modelos não conseguem reduzir o custo computacional de forma eficiente sem ter uma perda significativa de precisão (GIUSTI; MASTORAKOS, 2019).

Um outro fenômeno relevante na atualidade está ligado ao aumento da temperatura média do planeta. O interesse científico em descobrir as reais causas ligadas a este fenômeno (KAKAKI, 2013), se estaria ligado a um fenômeno natural, ou se estaria ligada a ação do ser humano também gerou um força importante para a pesquisa de novas metodologias. Pesquisas (MUNSIF *et al.*, 2021) apontam que um dos maiores impactos para esse aumento de temperatura média do mundo está correlacionado ao aumento dos gases de efeito estufa presentes na atmosfera, advindos tanto pela liberação do carbono retido em combustíveis fósseis.

O presente trabalho visa a implementação de uma metodologia, dentro do código MFSim, capaz de prever a formação de poluentes, através da metodologia de Química Virtual de Cailier *et al.* (2017). Com essa implementação, objetiva-se a simulação de um combustível baseado em hidrocarbonetos acompanhada da predição de poluentes. Essa abordagem utiliza propriedades termofísicas médias com o foco na redução do tempo computacional. Dessa forma, possibilita-se o uso acoplado à ferramenta de fluidodinâmica computacional, viabilizando a simulação da combustão através da redução do número de espécies e reações químicas do seu mecanismo de referência.

1.1 MOTIVAÇÃO PELO TEMA

A fluido dinâmica computacional vem se firmando como uma excelente alternativa para a predição de escoamento, em uma grande gama de problemas físicos (VILLAR, 2007; SPALLART; VENKATAKRISHNAN, 2016). Apesar disto, certos escoamentos necessitam de um poder computacional ainda inviável, necessitando cada vez mais de modelos robustos ou até novos modelos para sua simulação (BAYERSTADLER *et al.*, 2021).

A análise de fenômenos químicos através de modelagens computacionais é uma área cada vez mais explorada pela comunidade científica, desde modelagens simples de combustão, para análise de íons, taxas detalhadas de produção de espécies químicas e criação de mecanismos detalhados de cinética química (CURRAN, 2019). Estes mecanismos definem as taxas de destruição/produção de uma espécie química baseada em modelos matemáticos de reações químicas, como por exemplo a taxa baseada em formulação de Arrhenius. Isso possibilita a simulação do progresso de uma reação química, através das propriedades de transporte e térmicas das espécies presentes, juntamente com suas taxas e pesos moleculares. Dessa forma uma reação complexa pode ser simulada com grande acurácia, utilizando a plataforma do Cantera (GOODWIN *et al.*, 2025) junto com tais mecanismos.

Escoamentos reativos são de particular interesse em casos de combustão turbulenta que ocorrem por exemplo em uma caldeira industrial, a qual apresenta alto número de Reynolds. O foco do presente trabalho está na avaliação nos fenômenos baseados em reações químicas, suas dificuldades numéricas e os seus requerimentos, em chamas turbulentas.

Mecanismos detalhados são construídos com o objetivo de reproduzir completamente os fenômenos químicos. Eles descrevem as taxas de reação e as variações médias das propriedades térmicas e de transporte em diversos tipos de reatores, desde reatores 0D à reações envolvendo superfícies, sólidos, íons e chamas livres 1D, a qual é a principal via de criação dos mecanismos otimizados virtuais e são amplamente estudadas na literatura, como descrito por Poinso e Veynante (2005). Mecanismos detalhados de hidrocarbonetos são mais simples quanto menor for a molécula do combustível utilizada, sendo um dos mais reconhecidos e utilizados o GRI-Mech 3.0 (SMITH *et al.*, 1999), que apresenta 53 espécies e 325 reações. Apesar desse conjunto de reações o GRI-Mech 3.0 não contempla o heptano ou octano, que são amplamente utilizados na simulação de motores de combustão interna, ou o querosene para combustíveis de aviação. Esse mecanismo contempla hidrocarbonetos como o metano (CH_4), o propano (C_3H_8) entre outros.

Para cada combustível, mecanismos cada vez mais detalhados foram construídos através da aglutinação de submecanismos, ou de mecanismos específicos de outras moléculas que acrescentam uma cadeia inteira de reações especializadas. Conforme o aumento do tamanho da cadeia carbônica, o mecanismo tende a ficar cada vez maior, seguindo uma regra linear estatística amostral de 5 reações para cada espécie química presentes no mecanismo (CURRAN, 2019).

As necessidades numéricas para resolução completa de um sistema que envolve rigidez numérica devida a grande variação da escala temporal para cada reação pode tornar a resolução desse sistema extremamente custoso e dependente da disponibilidade de recurso computacional. O impacto dessa dificuldade é mais pronunciado quando existe o acoplamento do sistema reacional em uma simulação de CFD, pois cada espécie deverá contemplar uma equação diferencial parcial, adicionando uma equação ao sistema que deverá ser resolvida pelas múltiplas reações. Fica evidente a necessidade de se simplificar esses mecanismos detalhados com a menor perda possível de acuracidade, visando um significativo aumento de performance.

Vários métodos de redução do tamanho de mecanismos foram desenvolvidos nas últimas décadas, os quais serão abordados ao longo desse trabalho. Recentemente Cailler (2018), Maio (2020), Colmán *et al.* (2022) propuseram a metodologia de mecanismos virtuais otimizados, os quais visam o acoplamento com as simulações CFD, pela extrema redução de número de espécies e reações. Para que haja essa diminuição, um mecanismo detalhado é utilizado de referência, propriedades térmicas e de transporte são simplificadamente aglutinadas de forma artificial em algumas espécies principais, seguindo a mais simples das abordagens de combustão, a junção de combustível com oxidante em um meio diluente, a qual entra em combustão, criando espécies intermediárias que são simplificadas em uma única espécie, as quais se transformam finalmente em produtos. Essa abordagem visa a reprodução de propriedades médias ao decorrer da chama: Temperatura, velocidade de chama laminar, taxa de liberação de calor, massa molecular média, densidade, calor específico, entalpia, propriedades de transporte e outras variáveis que podem ser sendo adicionadas nesta metodologia. Sendo criadas através do uso exclusivo de chamas 1D pré-misturadas livremente propagantes.

Essas propriedades das espécies, mais especificamente a temperatura e velocidade laminar de chama (CAILLER *et al.*, 2017), são otimizadas juntamente com suas taxas de reação, de forma a recuperar a criação e consumo das mesmas com uma menor rigidez numérica temporal, utilizando 2 reações. Existem estudos em andamento para o aumento da acuracidade e melhor inserção em códigos comerciais.

A primeira proposta dessa metodologia para predição de poluentes visou a simples criação de um submecanismo satélite, baseado nas taxas otimizadas propostas, de forma que a reutilização dos perfis médios das propriedades em uma simulação CFD, sejam a única necessidade para reprodução de poluentes de forma virtual.

As primeiras tentativas demonstraram a possibilidade de predição da formação de poluentes como o CO (CAILLER *et al.*, 2017), NO_x (MAIO, 2020) e fuligem (COLMÁN *et al.*, 2022), utilizando combustíveis constituídos de hidrocarbonetos. No entanto, essa modelagem se mostrou suficientemente robusta para permitir sua aplicação em outros combustíveis. Seguindo o desenvolvimento proposto no MFLab, o objetivo do presente trabalho é implementar uma metodologia para prever a formação de CO, além de iniciar a modelagem para a predição de NO_x, como uma evolução do trabalho anterior de Elias (2023).

A escolha pela metodologia cinética virtual, em vez dos demais métodos de redução

de mecanismos cinéticos, baseou-se nos resultados de Elias (2023). O autor demonstrou que aplicar a redução DRGEP ao mecanismo denominado CRECKS diminuiu o sistema de 208 espécies para cerca de 50, e de 2807 reações para 440, mantendo um erro máximo de 10 % na velocidade de chama laminar. No entanto, para as simulações de CFD em casos industriais, essa redução do mecanismo cinético ainda se mostrou computacionalmente muito caro. Para resolver esse problema, adotou-se a redução cinética virtual, que conseguiu simplificar o mecanismo para apenas 8 espécies e 2 reações, viabilizando o uso acoplado da cinética química na simulação fluidodinâmica. No entanto, para as simulações de CFD em casos industriais, essa redução do mecanismo cinético ainda se mostrou computacionalmente muito caro. Para resolver esse problema, adotou-se a redução cinética virtual, que conseguiu simplificar o mecanismo para apenas 8 espécies e 2 reações, viabilizando o uso acoplado da cinética química na simulação fluidodinâmica de uma caldeira de queima tangencial. de uma caldeira de queima tangencial.

Novos desenvolvimentos nessa metodologia estão em curso. O grupo de pesquisa que propôs o método de Cailler *et al.* (2017) vem envidando esforços na utilização da energia livre de Gibbs (PRÉTESEILLE *et al.*, 2025), na otimização de parâmetros de transporte para cada espécie e dessa forma permitir o uso de ferramentas sem modificações prévias, utilizando somente as bases termofísicas já presentes na comunidade científica. Um ponto importante a ser abordado, sobre as pesquisas citadas, é que o código original de criação e suas metodologias foram feitas dentro do código CHEMKIN (KEE; RUPLEY; MILLER, 1989), de forma totalmente *in-house*.

A reprodução das simulações baseadas na combustão de metano mostraram excelente aderência em relação a temperatura e velocidade de chama. Entretanto foram erros substanciais na capacidade calorífica da chama e em outras variáveis devido a falta de modelagem de difusão mássica preferencial. Portanto, um dos objetivos atuais da metodologia é a validação termofísica das variáveis não otimizadas, de forma a não afetarem as análises acopladas multifísicas.

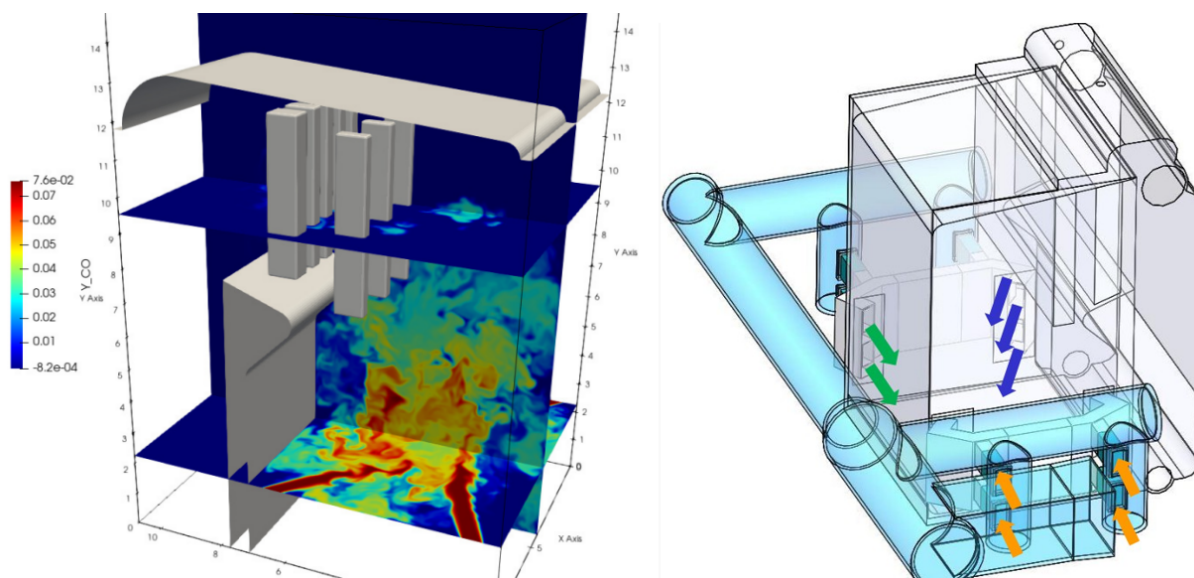
1.2 OBJETIVO INDUSTRIAL

A contínua implementação e melhoria do projeto dos mecanismos virtuais está inserida no contexto de cooperação entre a Universidade Federal de Uberlândia, o Laboratório de mecânica dos fluidos MFLAB e a PETROBRAS, na busca pela redução de emissões atmosféricas. O caso industrial de interesse visa a de escoamento reativo turbulento presente em caldeiras de queima tangencial, representada na Fig. 1.1 onde se busca otimizar as condições operacionais reduzindo as emissões particularmente de NO_x utilizando mecanismos cinéticos para predição da emissão de CO e NO_x utilizando a plataforma multifísica de fluidodinâmica, denominada MFSim¹.

A caldeira de queima tangencial reaproveita a energia contida em um gás de combustão

¹ Domínio do Laboratório de Mecânica dos Fluidos da Universidade Federal de Uberlândia. Disponível em: <https://www.mflab.mecanica.ufu.br/>. Acesso em: 10 jan. 2026.

Figura 1.1: Representação no CAD da caldeira com queima tangencial em uma simulação fluidodinâmica de teste de mecanismo cinético e sua produção de poluente CO (esquerda).



Fonte: Elaborado pelo autor (2026).

proveniente de queima parcial que contém CO em valores na faixa de 5 a 7 % molar e temperatura entre 600 e 700 °C e que ainda utiliza gás natural para queima complementar. A caldeira tem como objetivo gerar vapor de alta pressão a partir da oxidação desses gases, que são ricos em monóxido de carbono (CO), mas que contém poluentes como NO e SO₂ e precursores de NO_x como o ácido cianídrico (HCN) e amônia (NH₃). O design da caldeira promove um escoamento ciclônico complexo, alimentado por múltiplas entradas tangenciais em dois níveis de elevação. Determinados parâmetros operacionais e especificações de design são informações industriais confidenciais, limitando a divulgação de dados proprietários ou confidenciais.

A compacidade e condições operacionais desse tipo de caldeira tangencial impedem a instalação de sensores para medir as principais variáveis, como concentrações de espécies ou temperaturas dentro da câmara de combustão, e o acesso para diagnóstico por técnicas ópticas é também inviável. Portanto, os únicos dados disponíveis para comparação e validação de modelos são as medições de emissões coletadas na saída (chaminé) da caldeira, o perfil de temperatura dos gases de combustão, as cargas térmicas em cada seção e o balanço de massa. Diante desse cenário, busca-se utilizar a simulação fluidodinâmica reativa como a ferramenta de investigação. O objetivo é obter uma compreensão detalhada dos fenômenos internos e avaliar o impacto de modificações nos parâmetros operacionais sobre a geração de poluentes, buscando a redução dos mesmos e mantendo a integridade e confiabilidade operacional do equipamento.

A simulação numérica deste sistema apresenta desafios substanciais. A modelagem do escoamento fluidodinâmico, por si só, é complexa e ao adicionar os fenômenos químicos, a complexidade aumenta de forma expressiva. A utilização de mecanismos de cinética química detalhada, embora fisicamente mais precisos, resulta em um custo computacional inviável para

essa simulação. Por outro lado, modelos químicos excessivamente simplificados não conseguem capturar as interações cinéticas responsáveis pela formação e consumo dos poluentes de interesse. Portanto, o desafio central do avanço da metodologia é o desenvolvimento de uma base de modelagem cinética dos poluentes, que seja computacionalmente viável de forma análoga ao demonstrado nas pesquisas supracitadas, retendo o detalhamento necessário para prever as emissões da caldeira de queima tangencial de CO instalada em uma unidade operacional da PETROBRAS.

1.3 OBJETIVO TÉCNICO CIENTÍFICO

Para a pesquisa científica, os principais pontos em ordem de importância são elencados abaixo, procurando a correta implementação, melhoria e organização do código tanto quanto a validação do mesmo através da comparação com o modelo existente em literatura.

1. Implementação total da criação de submecanismo de poluente baseado em monóxido de carbono, de forma a resgatar os resultados descrito na pesquisa de Cailler (2018) através da implementação de (ELIAS, 2023), preparando o seu uso no solver MFSim.
2. Utilização de ferramentas *open-source* de livre acesso, através de pacotes da linguagem Python e C++.
3. Implementação de otimizadores robustos para funções multiobjetivo e melhoria dos utilizados previamente, adjunto a implementação de paralelização das funções para melhoria de performance baseados em processadores com múltiplos *cores/threads*, tanto quanto a sua compatibilidade com ambientes de computadores de alta performance em clusters (HPC - *High Performance Computing*).

Observações baseadas nos resultados obtidos serão salientados, buscando uma maior compreensão da inserção da metodologia no contexto químico numérico-computacional, de forma a amadurecer a metodologia da cinética química virtual e seu contínuo desenvolvimento.

1.4 METODOLOGIA

Foi utilizada como base a modelagem química de cinética virtual já implementada no MFSim. Foram definidos os pontos importantes de modificação baseada na revisão bibliográfica. Foi implementada uma estrutura capaz de salvar todos os dados necessários para a criação do submecanismo de CO e sua futura utilização em simulação fluidodinâmica. Foram implementadas as sub-rotinas de otimização do mecanismo baseado na metodologia proposta por Cailler (2018). Além disso, foram implementadas modificações no código fonte do solver termoquímico Cantera (GOODWIN *et al.*, 2025), a otimização multiobjetivo com funcionalidade de execução paralela através dos pacotes PYMOO (BLANK; DEB, 2020) e Ray (INC., 2023),

e por fim a criação das estruturas de retenção de dados do mecanismo final, que usará dados locais da solução baseada no mecanismo do combustível virtual baseado em metano (CH_4).

O código utilizado se baseia em linguagem de programação do Python, em conjunto com a biblioteca modificada do Cantera, compilada em C++ para uso no Python através da ferramenta de compatibilidade do Cython (BEHNEL *et al.*, 2011). Tendo em vista a utilização final no código MFSim que utiliza das linguagens C, C++ e Fortran.

Para otimização, o código se baseia estritamente em Python, enquanto as modificações para solucionar o sistema de EDPs do solver termoquímico são feitas através da inserção manual do cálculo de taxas, simplificações presentes no virtual e criação das espécies manufaturadas virtuais pelo C++ e Cython que o Cantera se baseia.

O conjunto das implementações foi validado de forma qualitativa através da comparação com dados e figuras presentes nos trabalho original da (CAILLER, 2018).

1.5 ESTRUTURA DO TRABALHO

Para contemplar todos os pontos a serem expostos, a organização deste trabalho é dividida em 5 capítulos e 1 Anexo. O primeiro introduz o problema a ser solucionado, e um resumo da pesquisa realizada. O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica das metodologias de redução de mecanismos, do funcionamento deles e de sua contraparte detalhada, do por que é necessária tal redução para uma simulação de escala industrial e, por fim, uma apresentação das variáveis de interesse e de como ferramentas de otimização robustas e multiobjetivo podem auxiliar a metodologia virtual, na implementação de submecanismo do poluente CO na ferramenta MFSim.

O terceiro capítulo apresentará a modelagem matemática atual do código, as implementações novas para contínua melhoria da modelagem virtual e as principais melhorias em relação à modelagem original, todas as equações serão desenvolvidas de maneira procedural, similar à construção atual do código. Para o quarto capítulo, uma redução de mecanismo será apresentada, utilizando a mesma metodologia definida por Cailler (2018), de forma a recuperar e explorar os resultados, evidenciando possíveis melhorias e validações extras para a recuperação mais fiel do mecanismo de referência, tanto quanto a capacidade do código de, através do presente trabalho, modelar a produção de poluente CO através da metodologia de submecanismo satélite virtual. Apresentando ao final uma breve conclusão e pontos a serem estudados ou aplicados no futuro na metodologia virtual.

O anexo traz a análise extra das variáveis de otimização distribuídas através de funções logarítmicas, possibilitando uma linearidade nas variáveis com várias ordens de grandeza de busca.

O presente trabalho tem portanto foco na redução do mecanismo detalhado a partir do modelo de cinética química virtual.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com enfoque na criação de mecanismos cinéticos químicos para aplicação em simulações de escoamentos reativos (CFD), foi realizada uma revisão bibliográfica para apresentar os fundamentos teóricos da química envolvendo a modelagem de combustão e seus mecanismos químicos detalhados, as metodologias mais utilizadas para a redução dos mecanismos, a fundamentação da utilização da metodologia da cinética química virtual e, por fim, a implementação da criação de submecanismos dos poluentes, visando aplicação inicial para o CO.

Os conceitos fundamentais, embasamento teórico, suas características gerais, os fenômenos presentes e as abordagens numéricas desse tipo de análise e implementação serão explicitadas a seguir.

2.1 CINÉTICA QUÍMICA COMPUTACIONAL

A cinética química computacional é utilizada como principal ferramenta de resolução da parte química e suas variáveis de resposta, como temperatura, pressão, e concentração, tanto quanto as propriedades termodinâmicas e de transporte, normalmente baseadas em coeficientes JANAF (CHASE *et al.*, 1985) e as formulações de Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1924) ou simplificações de hipótese de número de Lewis unitário (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002). Neste trabalho, a principal ferramenta utilizada foi o pacote Cantera (GOODWIN *et al.*, 2025), que provê diversos modelos para cálculos de variáveis e solução de sistemas acoplados canônicos de cinética, tanto quanto os seus sistemas simplificados de equações. O Cantera foi desenvolvido como uma plataforma de acesso livre aos cálculos presentes no pacote CHEMKIN (KEE; RUPLEY; MILLER, 1989), um código proprietário que possui o mesmo intuito de solução química computacional. O pacote Cantera é amplamente difundido na comunidade científica, se mostrando uma ferramenta robusta no âmbito da modelagem de combustão (KEE; COLTRIN; GLARBORG, 2017).

2.1.1 Taxa de reação

A cinética química computacional visa, fundamentalmente, modelar a taxa na qual reações químicas ocorrem e, conseqüentemente, resolver a evolução temporal e espacial da composição de um sistema qualquer. A modelagem computacional desta cinética constitui um dos desafios centrais em simulações de combustão.

O objeto matemático central é obter a taxa de reação, definida como R_j (kmol/m³ s para base molar ou kg/m³ s para base mássica). Para uma reação química qualquer j , a sua taxa é quase universalmente decomposta em duas dependências, a da temperatura e da concentração.

2.1.1.1 Dependência da temperatura

A sensibilidade da reação à temperatura é encapsulada pela constante de taxa, k_j , a qual também pode ser dependente de outras variáveis, como pressão por exemplo, sendo a temperatura a variável de maior influência na taxa de reação. A formulação mais amplamente empregada, que é a base para os mecanismos detalhados e também para as otimizações que serão demonstradas, é a equação de Arrhenius modificada (TURNS, 2011):

$$k_{f,j} = A_j T^{b_j} \exp\left(-\frac{E_{a,j}}{R_u T}\right), \quad (2.1)$$

em que T representa a temperatura absoluta do sistema K e R_u é a constante universal dos gases (8,314 kJ/kmolK). O parâmetro A_j é o fator pré-exponencial, relacionado à frequência de colisões moleculares com unidades de $\left(\frac{\text{m}^3}{\text{kmol}}\right)^{n-1} \text{s}^{-1}$ (dependentes da ordem global n), sendo ajustado pelo expoente adimensional de temperatura b_j . Por fim, o termo $E_{a,j}$ denota a energia de ativação (kJ/kmol), que é a energia mínima que as moléculas devem superar para que a reação ocorra.

2.1.1.2 Dependência da concentração

A taxa de reação também é proporcional à probabilidade de colisão das espécies reagentes, modelada pela Lei de ação das massas. Para uma reação genérica $A + B \rightarrow \text{Produtos}$, a taxa direta ($R_{f,j}$) é expressa como:

$$R_{f,j} = k_{f,j} [A]^{\alpha_j} [B]^{\beta_j}. \quad (2.2)$$

Nesta equação, $[A]$ e $[B]$ representam as concentrações das espécies. As concentrações são tratadas em base molar kmol/m³ s.

Os expoentes α_j e β_j são as ordens de reação. Em reações elementares, as ordens correspondem exatamente aos coeficientes estequiométricos dos reagentes. Mecanismos detalhados são compostos em maior parte por reações elementares, mas podem conter reações complexas não representadas por uma simples lei de ação das massas, sendo tratadas como valores não-estequiométricos.

No entanto, em mecanismos reduzidos ou simplificados, como os desenvolvidos neste trabalho, cada reação representa o efeito agregado de múltiplas reações elementares. Neste contexto, α_j e β_j são tratados como parâmetros de otimização não-estequiométricos, permitindo que a reação global reproduza com maior acurácia o comportamento cinético complexo do mecanismo detalhado. Esta abordagem é necessária porque não é possível capturar todas as interações de centenas de reações elementares com uma única formulação determinística simplificada.

Para reações reversíveis, a taxa líquida (R_j) é dada pela diferença entre as taxas direta ($R_{f,j}$) e reversa ($R_{r,j}$):

$$R_j = R_{f,j} - R_{r,j}, \quad (2.3)$$

de forma que a constante de taxa reversa ($k_{r,j}$) pode ser determinada através da constante de equilíbrio termodinâmico ($K_{c,j}$) pelas relações:

$$k_{r,j} = \frac{k_{f,j}}{K_{c,j}}, \quad (2.4)$$

$$K_{c,j} = \left(\frac{P_{atm}}{R_u T} \right)^{\sum_{k=1}^K \nu_{kj}} \exp \left(- \frac{\Delta G_j^\circ}{R_u T} \right), \quad (2.5)$$

garantindo consistência termodinâmica. A energia livre de Gibbs é calculada baseada na entalpia (H), entropia (S) e na temperatura do sistema (TURNS, 2011):

$$G = H - TS. \quad (2.6)$$

O cálculo de equilíbrio pode ser utilizado de maneira simplificada através de valores diretos de concentração, se este valor for conhecido, sendo possível a separação de uma reação reversível em duas reações elementares irreversíveis, a direta e a reversa, caso o sistema não solucione esta taxa baseada em implementação de energia livre do sistema. Esses fenômenos existem dentro do mecanismo principal utilizado para a modelagem de combustão no presente trabalho, o GRI-Mech 3.0 (SMITH *et al.*, 1999).

2.1.2 Termodinâmica química

Enquanto a cinética química determina a velocidade com que as reações ocorrem, a termodinâmica fornece as propriedades de estado necessárias para resolver a equação da energia e determinar o sentido do equilíbrio químico. Assume-se que a mistura gasosa se comporta como uma mistura de gases ideais quando não explicitado.

A dependência térmica das propriedades termodinâmicas de cada espécie individual k é modelada através dos polinômios NASA7 (ou JANAF) (MCBRIDE; GORDON; RENO, 2002). Estes polinômios fornecem o calor específico molar ($\bar{c}_{p,k}$), a entalpia molar ($\bar{h}_k$) e a entropia molar padrão ($\bar{s}_k^\circ$) como funções exclusivas da temperatura e de pressão parcial no caso da entropia. A forma funcional geral para cada espécie é dada por uma série de coeficientes $\bar{a}_{n,k}$ ajustados para faixas de temperatura específicas:

$$\frac{\bar{c}_{p,k}(T)}{R_u} = \bar{a}_{0,k} + \bar{a}_{1,k}T + \bar{a}_{2,k}T^2 + \bar{a}_{3,k}T^3 + \bar{a}_{4,k}T^4, \quad (2.7)$$

$$\frac{\bar{h}_k(T)}{R_u T} = \bar{a}_{0,k} + \frac{\bar{a}_{1,k}T}{2} + \frac{\bar{a}_{2,k}T^2}{3} + \frac{\bar{a}_{3,k}T^3}{4} + \frac{\bar{a}_{4,k}T^4}{5} + \frac{\bar{a}_{5,k}}{T}, \quad (2.8)$$

$$\frac{\bar{s}_k^\circ(T)}{R_u} = \bar{a}_{0,k} \ln T + \bar{a}_{1,k}T + \frac{\bar{a}_{2,k}T^2}{2} + \frac{\bar{a}_{3,k}T^3}{3} + \frac{\bar{a}_{4,k}T^4}{4} + \bar{a}_{6,k}, \quad (2.9)$$

Uma vez calculadas as propriedades molares para cada espécie, estas podem ser convertidas para base mássica dividindo-as pela massa molar da espécie (W_k), resultando em $c_{p,k}$, h_k e s_k° (em J/(kg K), J/kg e J/(kg K), respectivamente).

Para um volume de controle contendo uma mistura de N_s espécies, as propriedades globais da mistura são calculadas através de uma média ponderada pelas frações mássicas (Y_k), ou suas frações molares (X_k). A capacidade calorífica específica à pressão constante da mistura ($c_{p,mix}$) e a entalpia específica da mistura (h_{mix}) são definidas como:

$$c_{p,mix} = \sum_{k=1}^{N_s} Y_k c_{p,k}(T), \quad (2.10)$$

$$h_{mix} = \sum_{k=1}^{N_s} Y_k h_k(T), \quad (2.11)$$

$$s_{mix} = \sum_{k=1}^{N_s} Y_k s_k(T, P_k), \quad (2.12)$$

onde s_k representa a entropia específica da espécie k avaliada na temperatura e pressão parcial da mistura, diferindo da entropia padrão (s_k°) pelo termo de pressão $-R_k \ln(X_k)$.

A entropia, por sua vez, é fundamental para o cálculo da energia livre de Gibbs, que define a constante de equilíbrio $K_{c,j}$ mencionada na seção anterior para o cálculo das taxas reversas. Diferente da entalpia, a entropia da mistura inclui um termo logarítmico adicional devido à irreversibilidade do processo de mistura dos gases.

Dessa forma, a cada passo de tempo ou iteração espacial, o solver atualiza a temperatura e as frações mássicas, recalcula as propriedades termodinâmicas individuais via NASA7 e, por fim, atualiza as propriedades da mistura necessárias para os balanços de energia e quantidade

de movimento.

2.1.2.1 Energia e termo fonte de calor

A conservação da energia em sistemas reativos é governada pela entalpia total da mistura (h_{tot}). Diferente de fluidos não-reativos, onde muitas vezes se considera apenas a variação de temperatura, na combustão é fundamental contabilizar a energia química armazenada nas ligações moleculares. A entalpia total específica de uma espécie k , denotada por $h_k(T)$, é definida pela soma de sua entalpia de formação padrão ($\Delta h_{f,k}^0$) e sua entalpia sensível:

$$\underbrace{h_k(T)}_{\text{Total}} = \underbrace{\Delta h_{f,k}^0}_{\text{Formação}} + \underbrace{\int_{T_{ref}}^T c_{p,k}(T) dT}_{\text{Sensível}}. \quad (2.13)$$

A entalpia de formação é a energia química latente da espécie na temperatura de referência ($T_{ref} = 298,15 \text{ K}$). O termo sensível contabiliza a energia necessária para aquecer a molécula de T_{ref} até a temperatura atual T , baseada no calor específico $c_{p,k}$ e sua evolução baseada na temperatura.

O fenômeno da taxa de liberação de calor (*heat release rate* - HRR) surge naturalmente desta definição. Quando uma reação exotérmica consome reagentes com alta entalpia de formação e produz espécies com baixa entalpia de formação (como CO_2 e H_2O), essa diferença de energia, é convertida instantaneamente em entalpia sensível, elevando a temperatura da mistura.

Matematicamente, o termo fonte de calor químico ($\dot{q}$), em W/m^3 , que aparece na equação da energia, é calculado pelo produto das taxas de reação pela entalpia de formação:

$$\dot{q} = - \sum_{k=1}^{N_s} \dot{\omega}_k \Delta h_{f,k}^0, \quad (2.14)$$

através da taxa de reação molar da espécie $\dot{\omega}_k$. O sinal negativo da direita da igualdade indica que a destruição de espécies com alta energia de formação resulta em uma fonte positiva de calor para o fluido.

2.1.2.2 Tipos de reatores e balanço de entropia

Na modelagem de chamas 0D e 1D, duas idealizações termodinâmicas são comuns para descrever o comportamento energético do sistema:

1. **Reator adiabático:** Não há troca de calor com as fronteiras ($Q = 0$). Em um processo isobárico, a Primeira Lei da Termodinâmica impõe que a entalpia total da mistura permanece constante ($h_{reagentes} = h_{produtos}$), de modo que a energia química liberada é integralmente convertida em entalpia sensível. Vale ressaltar que *adiabático* não significa *isentrópico*

em combustão. Devido à irreversibilidade das reações químicas, a entropia do sistema sempre aumenta ($\Delta s > 0$), mesmo sem interação térmica com o exterior.

2. **Reator não-adiabático (ou com transferência de calor):** Neste caso, a entalpia do sistema não é conservada. A equação de energia inclui um termo de perda, geralmente modelado como troca radiativa ou convectiva com o ambiente. Aqui, a temperatura final de equilíbrio será menor que a temperatura adiabática de chama, e a variação de entropia será resultado tanto da geração interna irreversível das reações, quanto do fluxo de entropia com as fronteiras do sistema via calor (Q/T).

2.1.3 Formulação do sistema: equações de balanço e termo fonte químico

Um sistema de combustão real não consiste em uma única reação isolada, mas sim em um conjunto de M reações envolvendo N_s espécies químicas, como descrito nos mecanismos cinéticos. Dessa forma, é necessário se resolver um sistema acoplado de equações de balanço, onde o termo fonte químico atua como intermediário entre a cinética e a fluidodinâmica.

2.1.3.1 O termo fonte químico

O elemento central do acoplamento entre cinética química e as equações de conservação da massa, quantidade de movimento e energia utilizada na fluidodinâmica computacional (POINSOT; VEYNANTE, 2005) é o termo fonte de produção líquida da espécie k . Define-se a taxa de reação molar da espécie k em $\text{kmol}/(\text{m}^3 \text{s})$ como:

$$\dot{\omega}_k = \sum_{j=1}^M \nu_{k,j} R_j, \quad (2.15)$$

em que $\nu_{k,j}$ representa o coeficiente estequiométrico líquido da espécie k na reação j (adimensional), assumindo valores positivos para produtos e negativos para reagentes. A taxa de produção em base mássica $\text{kg}/(\text{m}^3 \text{s})$ da espécie k é então obtida multiplicando-se pela massa molar:

$$\dot{\omega}_k W_k = W_k \sum_{j=1}^M \nu_{k,j} R_j, \quad (2.16)$$

tendo W_k como a massa molar da espécie k (kg/kmol). Este termo fonte $\dot{\omega}_k W_k$ é utilizado diretamente nas equações de transporte de espécies e energia, permitindo o acoplamento entre química e fluidodinâmica. Sua avaliação em cada ponto da malha discretizada do domínio computacional e a cada passo de tempo constitui o principal custo computacional em simulações de escoamentos reativos.

2.1.3.2 Reatores homogêneos (0D)

No caso mais simples de um reator perfeitamente agitado ou um reator homogêneo, as propriedades são uniformes no espaço e variam apenas no tempo. O problema se reduz a um sistema de Equações Diferenciais Ordinárias (EDOs) para a evolução temporal da fração mássica de cada espécie:

$$\rho \frac{dY_k}{dt} = \dot{\omega}_k W_k, \quad (2.17)$$

ou, isolando a derivada temporal da fração mássica:

$$\frac{dY_k}{dt} = \frac{\dot{\omega}_k W_k}{\rho}. \quad (2.18)$$

De forma equivalentemente, para a concentração molar $[k]$ (mol/m³):

$$\frac{d[k]}{dt} = \dot{\omega}_k = \sum_{j=1}^M \nu_{k,j} R_j. \quad (2.19)$$

Este sistema é notório por sua rigidez numérica (HAIRER; WANNER, 1996; KEE; COLTRIN; GLARBORG, 2017), característica de sistemas onde as escalas de tempo das reações podem variar de nanossegundos (reações de radicais rápidas) a segundos (oxidação lenta), gerando autovalores da matriz Jacobiana com magnitudes muito distintas. Esta rigidez exige o uso de solvers implícitos robustos para ODEs rígidas, como VODE (BROWN; BYRNE; HINDMARSH, 1989) ou CVODE, parte da biblioteca SUNDIALS (HINDMARSH *et al.*, 2005). O pacote Cantera utiliza CVODE como solver padrão, o que já representa um custo computacional significativo mesmo em sistemas 0D.

2.1.3.3 Chamas laminares unidimensionais (1D)

Para o desenvolvimento e validação de mecanismos cinéticos, o padrão de referência na comunidade científica é a simulação de chamas livres laminares unidimensionais (LAW, 2006; KEE *et al.*, 2018), como as implementadas no pacote Cantera. Neste caso, o problema evolui de EDOs para um sistema de Equações Diferenciais Parciais (EDPs) acopladas, que modelam o balanço entre convecção, difusão molecular e reação ao longo da coordenada espacial z (direção de propagação da chama).

As equações de balanço fundamentais para chamas laminares unidimensionais, conforme apresentadas por Kee, Coltrin e Glarborg (2017), são governadas primeiramente pela equação de estado para gás ideal:

$$\rho = \frac{p\bar{W}}{R_u T}, \quad (2.20)$$

em que $\bar{W}$ é a massa molecular média da mistura (kg/kmol), p é a pressão (Pa), R_u é a constante universal dos gases (J/kmol·K), e T é a temperatura (K). A conservação da matéria do sistema é descrita pelo balanço global de massa (continuidade):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = 0. \quad (2.21)$$

A dinâmica do escoamento é descrita pelo balanço de momento linear axial, ou conservação de quantidade de movimento:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho u \frac{\partial u}{\partial z} = -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial u}{\partial z} \right), \quad (2.22)$$

onde p é a pressão (Pa) e μ é a viscosidade dinâmica da mistura (Pa·s), sendo que esta equação expressa o balanço entre a aceleração convectiva do fluido, o gradiente de pressão e as forças viscosas. A variação da composição química é calculada através do balanço de espécies k (conservação de massa de espécie):

$$\rho \frac{\partial Y_k}{\partial t} + \rho u \frac{\partial Y_k}{\partial z} = -\frac{\partial j_{k,z}}{\partial z} + \dot{\omega}_k W_k, \quad (2.23)$$

e, finalmente, a distribuição de temperatura é obtida através do balanço de energia térmica:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho u c_p \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \sum_{k=1}^{N_s} c_{p,k} j_{k,z} \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_{k=1}^{N_s} h_k \dot{\omega}_k W_k. \quad (2.24)$$

Nestas equações, u é a velocidade axial (m/s), Y_k é a fração mássica da espécie k (adimensional), $j_{k,z}$ é o fluxo difusivo de massa da espécie k na direção z (kg/m²·s), W_k é a massa molecular da espécie k (kg/kmol), c_p é a capacidade calorífica da mistura (J/kg·K), $c_{p,k}$ é a capacidade calorífica da espécie k (J/kg·K), κ é a condutividade térmica (W/m·K), e h_k é a entalpia específica da espécie k (J/kg).

Os termos temporais $\partial/\partial t$ presentes nestas equações gerais representam a evolução transiente do sistema. No presente trabalho, assim como na maioria das aplicações de desenvolvimento de mecanismos cinéticos, considera-se o regime permanente (*steady-state*), onde esses termos temporais são omitidos ($\partial/\partial t = 0$). Esta simplificação é válida para chamadas estabilizadas, onde as propriedades em cada ponto do domínio não variam com o tempo, embora variem

especialmente.

A estrutura física destas equações expressa claramente o acoplamento entre diversos fenômenos físicos e químicos:

- **Transporte convectivo:** termos $\rho u \partial / \partial z$ - transporte de massa, momento e energia pelo escoamento
- **Transporte difusivo:** termos $\partial j_{k,z} / \partial z$, $\mu \partial^2 u / \partial z^2$ e $\kappa \partial^2 T / \partial z^2$ - transporte por gradientes de concentração, viscosidade e temperatura
- **Gradiente de pressão:** termo $-\partial p / \partial z$ - variação espacial representando a força líquida de pressão
- **Reação química:** termo fonte $\dot{\omega}_k W_k$ - produção/consumo de espécies e liberação de calor

O termo fonte químico $\dot{\omega}_k W_k$ e seu acoplamento energético através de $\sum h_k \dot{\omega}_k W_k$ são os elementos de ligação direta entre a cinética química e os campos de temperatura e composição.

É importante notar que, embora o conjunto completo de equações governantes inclua o balanço de momento linear, em muitas aplicações de chamas laminares unidimensionais é possível realizar simplificações. Na seção de Modelagem Matemática, será demonstrado que sob determinadas condições o balanço de momento pode ser simplificado ou substituído por relações algébricas, reduzindo significativamente o custo computacional sem comprometer a precisão dos resultados das variáveis de interesse cinética como: Temperatura, composição, velocidade de chama e as próprias taxas.

Outras propriedades podem ser estimadas a partir de informações da chama, o valor que descreve a razão entre a espessura total da chama (ℓ_D^o), ou sua espessura térmica, em relação a sua espessura de zona de reação (ℓ_R^o), para regimes laminares, denominado número de Zeldovich definido por:

$$Ze = \frac{E_a(T_b - T_u)}{R_u T_b^2} \approx \frac{\ell_D^o}{\ell_R^o}. \quad (2.25)$$

Em aplicações de fluidodinâmica computacional com escoamento reativo tridimensional, como simulações de câmaras de combustão, motores ou fornalhas industriais, as equações de balanço apresentadas anteriormente para sistemas unidimensionais são estendidas para três dimensões espaciais e acopladas ao conjunto completo das equações de Navier-Stokes. O sistema resultante consiste em $N_s + 5$ equações escalares transportadas: três componentes de velocidade, uma equação de continuidade, uma equação de energia e N_s equações de transporte de espécies (NETO, 2020). A solução destas equações devem por extensão recuperar com acurácia as propriedades do escoamento e da química.

2.1.4 Mecanismos químicos detalhados

Mecanismos de química detalhada descrevem processos de cinética química acoplados à termodinâmica. Embora possam ser aplicados a diversos sistemas reativos, através das equações e metodologias descritas nas seções anteriores. No contexto deste trabalho, eles são utilizados para reproduzir o processo de oxidação de combustíveis da forma mais fiel a realidade, englobando o maior número possível de reações elementares e espécies químicas que descrevem o processo de combustão da mistura contendo o hidrocarboneto em questão (CURRAN, 2019; WILLIAMS, 2018).

Geralmente, as propriedades termodinâmicas das espécies e os parâmetros das taxas de reação são obtidos de duas formas: através de medições experimentais, baseados em estudos anteriores da literatura (MILLER; KEE; WESTBROOK, 1990) ou até em química quântica (CANNEAUX; BOHR; HÉNON, 2014), este último possibilitando até a extrapolação de parâmetros cinéticos. Burke *et al.* (2012) demonstra os passos utilizados na atualização de um modelo para combustível de hidrogênio molecular, devido a necessidade de se obter um maior detalhamento para condições de operação e utilizando novas medições.

Esses mecanismos são projetados para fornecer uma descrição mais precisa da química, da cinética e da termodinâmica, exatamente pela descrição detalhada de todos estes aspectos. A inclusão direta da cinética detalhada em simulações numéricas permitiria a modelagem precisa de fenômenos complexos e fundamentais para dispositivos de combustão modernos, utilizando da maior precisão de medidas dessas propriedades e abrindo espaço para focar em outros aspectos que influenciam análises de escala industrial. Apesar disto, modelagens de combustão descritas extensivamente por autores como Law (2006) apresenta todas as possíveis previsões a serem feitas com tais mecanismos, desde a correta determinação de liberação de calor, de taxas cinéticas, de transporte químico, entre varias outras propriedades.

Apesar da disponibilidade de mecanismos tão abrangentes, será descrito as limitações atuais em suas implementações diretas, tanto quanto o por que de ser necessária a simplificação dos mesmos.

2.2 MODELAGEM DE ESCOAMENTOS REATIVOS E O CUSTO COMPUTACIONAL

A simulação computacional de escoamentos reativos, laminares ou turbulentos, representa um dos desafios mais complexos da engenharia moderna, exigindo a resolução simultânea de fenômenos multifísicos que operam em escalas espaciais e temporais drasticamente diferentes (POINSOT; VEYNANTE, 2005; TURNS, 2011; LAW, 2006). O acoplamento entre as equações de Navier-Stokes e os sistemas de equações de cinética química não é trivial (NETO, 2020), muito menos factível para certos mecanismos de cinética detalhada, tornando a simulação de sistemas industriais de grande escala um problema também de viabilidade técnica e econômica.

2.2.1 O desafio computacional do acoplamento da química

O primeiro obstáculo surge do acoplamento entre a fluidodinâmica e a química. Em um escoamento reativo, a liberação de calor pelas reações químicas altera drasticamente as propriedades do fluido (densidade, viscosidade, condutividade térmica), o que por sua vez afeta os campos de velocidade e temperatura (NETO, 2020). Esta retroalimentação não-linear exige que, a cada passo de tempo e em cada célula da malha computacional, o solver resolva não apenas as equações de conservação de massa, momento e energia, mas também o sistema químico acoplado para todas as espécies presentes, constituindo uma equação de balanço extra por espécie química.

A complexidade se amplifica quando considera-se que mecanismos cinéticos detalhados modernos podem conter centenas de espécies químicas e milhares de reações, elementares ou não. O mecanismo GRI-Mech 3.0 (SMITH *et al.*, 1999), amplamente utilizado para a combustão de metano, contém 53 espécies e 325 reações. Para combustíveis mais complexos, como querosene de aviação ou diesel, mecanismos detalhados podem facilmente ultrapassar milhares de espécies e dezena de milhares de reações. Um exemplo representativo dessa complexidade é o mecanismo desenvolvido pelo CRECK Modeling Group (Politecnico di Milano) (RANZI *et al.*, 2014; RANZI *et al.*, 2015), especificamente o CRECK_2003_TOT_HT_LT_NOX, que contempla cadeias carbônicas de C₁ a C₁₆ com compatibilidade para predição de óxidos de nitrogênio (NO_x). Este mecanismo abrangente contém 537 espécies químicas e 18250 reações químicas (BAGHERI *et al.*, 2020), representando um aumento de algumas ordens de grandeza em relação ao GRI-Mech 3.0: aproximadamente 10 vezes mais espécies e 56 vezes mais reações. Tal incremento na complexidade reflete a necessidade de descrever detalhadamente as múltiplas vias de oxidação de hidrocarbonetos de cadeia longa em diferentes regimes de temperatura (alta e baixa temperatura), incluindo os caminhos de formação de NO_x térmico, prompt e via N₂O (HEYWOOD, 2018). Cada espécie adicional introduz uma nova equação diferencial parcial, ou equação de balanço, ao sistema CFD, aumentando linearmente o número de incógnitas e, consequentemente, o custo computacional associado à solução do sistema linear resultante da discretização. Este aumento de custo computacional não é linear, geralmente apresentando um aumento de complexidade quadrática $O(n^2)$, especificamente pelo aumento do tamanho da matriz de reações a ser resolvida.

Esta complexidade torna a simulação fluidodinâmica com escoamento reativo com mecanismos detalhados praticamente inviável para aplicações industriais de grande escala como por exemplo, a simulação da caldeira com queima tangencial da PETROBRAS. Uma malha tridimensional razoavelmente refinada para capturar os fenômenos turbulentos e as estruturas de chama em uma geometria complexa como essa pode facilmente conter 40 a 100 milhões de células computacionais. Para cada uma dessas células, a cada passo de tempo, seria necessário: (i) resolver o sistema de EDPs químico para N_s espécies (onde $N_s \sim 19$ a 220), o que tipicamente requer dezenas de iterações de Newton por passo de tempo devido à rigidez numérica

(POPE, 1997); (ii) avaliar as taxas de reação para M reações (onde $M \sim 50$ a 3000), cada uma envolvendo múltiplas exponenciações (Arrhenius) e produtos de concentrações (Lei de Ação das Massas) em um sistema matricial de inversão para resolução de um jacobiano com passos temporais de $\sim 10^{-6}$, em uma simulação de em torno de 60 segundos; (iii) calcular as propriedades termodinâmicas e de transporte da mistura, que são geralmente modeladas por funções não-lineares baseadas em quantidades físicas.

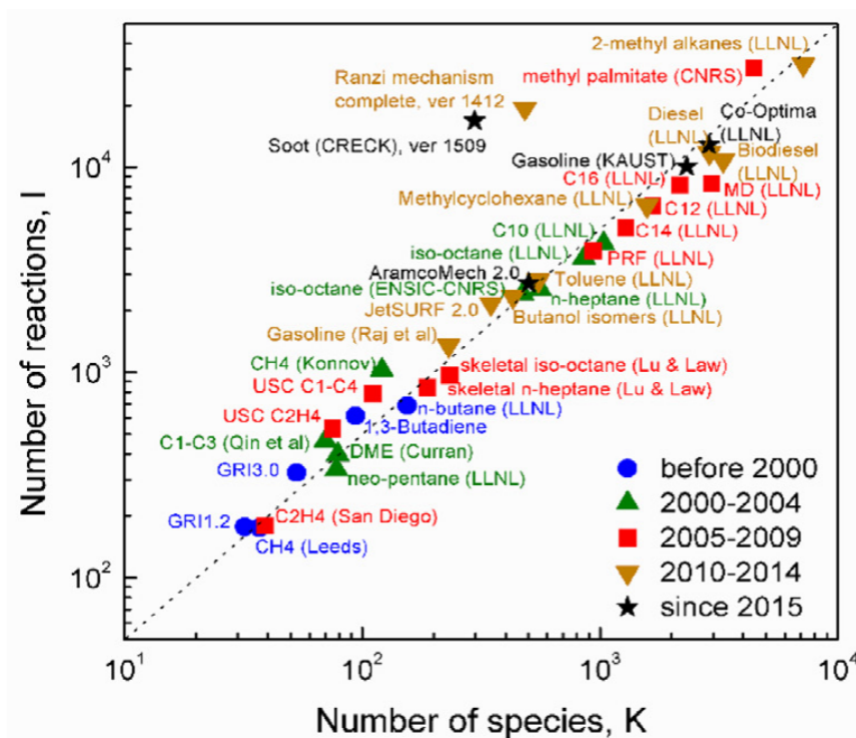
Estima-se que o custo computacional do cálculo químico em cada célula possa ser de 2 a 3 ordens de grandeza superior ao custo da solução das equações de Navier-Stokes isoladas (POINSOT; VEYNANTE, 2005; PITTSCH, 2006). Em uma malha de 10 milhões de células, mesmo com recursos de computação de alto desempenho (HPC) e paralelização massiva, uma simulação com mecanismo detalhado poderia demandar semanas ou meses de tempo computacional total para simular alguns segundos de tempo físico, tornando o processo impraticável para fins de projeto, otimização ou análise paramétrica. Esta limitação fundamental motiva intensamente o desenvolvimento de metodologias de redução de mecanismos cinéticos (LU; LAW, 2009) e, em particular, de abordagens radicalmente simplificadas como a Cinética Química Virtual (CAILLER *et al.*, 2017), que será apresentada nas seções seguintes. O desafio central é desenvolver modelos químicos que sejam simultaneamente computacionalmente viáveis e capazes de capturar os fenômenos físico-químicos essenciais para a predição de variáveis de interesse, como temperatura de chama, velocidade de propagação e, especialmente, formação de poluentes, tanto quanto o efeito deles em trocas térmicas e conservação energética (cp, h), de forma a serem utilizados como ferramentas em projetos de engenharia em meio industrial.

Uma tendência vista por Curran (2019) sobre os mecanismos cinéticos químicos detalhados é a de um aumento exponencial entre o número de espécies químicas e o número de reações químicas presentes, com o uso de combustíveis cada vez mais complexos e seu aumento de detalhamento, tanto quanto o tamanho de sua cadeia carbônica para combustíveis baseados em hidrocarbonetos. A Fig. 2.1 demonstra essa tendência com os anos.

2.3 METODOLOGIA DE REDUÇÃO DE MECANISMOS CINÉTICOS

O ponto de partida para qualquer estratégia de redução é o uso de um mecanismo cinético detalhado capaz de modelar de forma satisfatória os fenômenos de interesse de forma eficiente e sem perda de acuracidade, sendo ele a referência da análise. Como discutido anteriormente, os mecanismos detalhados são construídos para serem abrangentes, no sentido de modelarem com acurácia uma ampla faixa de condições de operação (temperatura, pressão e razões de equivalência) e de regimes de chama (LU; LAW, 2009; KEE; COLTRIN; GLARBORG, 2017). Do ponto de vista cinético, essa abrangência se traduz na reprodução de múltiplas rotas ou caminhos reacionais (lei de ação de massas, minimização de Gibbs, reversibilidades), que podem ser mais ou menos relevantes dependendo das condições locais. Por exemplo, na oxidação de metano em um reator perfeitamente agitado (PSR - *Perfectly Stirred Reactor*) à pressão at-

Figura 2.1: Tendência do número de reações e espécies químicas em mecanismos químicos detalhados.



Fonte: Adaptado de Curran (2019)

mosférica e temperatura de 2200 K, a rota principal de conversão de CH_4 em CO_2 envolve a sequência $CH_4 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_2O \rightarrow HCO \rightarrow CO \rightarrow CO_2$, governada de forma majoritária por radicais reativos (OH, H, O). Entretanto, ao reduzir a temperatura de operação para valores inferiores a 1500 K, mantendo as mesmas condições de operação de pressão e tempo de residência, observam-se o surgimento de novas rotas secundárias, incluindo a recombinação de radicais CH_3 para formar hidrocarbonetos C_2 (C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2), que subsequentemente são oxidados. Este cenário ilustra uma característica fundamental da cinética química de combustão: não necessariamente todas as espécies e reações de um mecanismo detalhado são estritamente necessárias, ou impactam de forma significativa, em uma dada aplicação (CURRAN, 2019). Reações envolvendo a formação e oxidação de hidrocarbonetos ditos pesados como C_2H_6 , C_2H_4 e C_2H_2 podem vir a ser dispensáveis para a modelagem da oxidação de metano a 2200 K, uma vez que essas rotas não são relevantes nas condições de alta temperatura. Inversamente, a omissão dessas espécies em simulações a baixas temperaturas levaria a erros significativos na predição de tempos de ignição e estrutura de chama.

Esta constatação fundamenta a necessidade e a viabilidade das estratégias de redução de mecanismos cinéticos. Tais estratégias têm como objetivo eliminar, de forma sistemática ou heurística, espécies e reações que não contribuem significativamente para a predição das quantidades de interesse nas condições de operação específicas da aplicação em estudo (LU; LAW, 2009).

de otimização compartilham características comuns, embora possam ser priorizados de forma distinta conforme os objetivos específicos de cada abordagem. A seguir, apresentam-se os principais alvos empregados no ajuste de parâmetros da cinética química, bem como as implicações de cada um para a acurácia e aplicabilidade dos modelos resultantes.

2.3.1.1 Temperatura de equilíbrio adiabático

A temperatura de equilíbrio adiabático representa o estado termodinâmico final que os produtos de combustão atingiriam caso não houvesse troca de calor com o ambiente e se o sistema evoluísse até o equilíbrio químico completo. Esse estado pode ser calculado pela minimização da energia livre de Gibbs do sistema à entalpia e pressão constantes. Essa temperatura é consequência direta da liberação de energia química armazenada nos reagentes, permitindo uma análise através do poder calorífico inferior (PCI) do combustível.

A recuperação adequada da temperatura adiabática garante que o balanço energético global da combustão e o valor do PCI sejam consistentes com os princípios da termodinâmica (TURNS, 2011). Portanto, mecanismos reduzidos que falham em reproduzir a temperatura adiabática apresentam inconsistências energéticas, podendo este erro ser devido à cinética não estar reproduzindo a composição da mistura final de forma correta ou a composição final apresentando propriedades de mistura intensivas distintas de seu mecanismo de referencia, comprometendo a confiabilidade de qualquer análise que o utilize.

Embora existam outras metodologias para o cálculo do equilíbrio, como a minimização da energia livre de Helmholtz (através do volume e temperatura constantes) ou formulações baseadas na energia interna (U) acoplada à minimização da energia livre Gibbs, essas abordagens dependem do problema proposto. Para a solução de uma chama livre laminar 1D, um processo isobárico, a entalpia e a pressão constituem as variáveis de estado mais robustas e adequadas para a definição do problema.

2.3.1.2 Velocidade de chama laminar

A velocidade de chama laminar, S_L , define a taxa de propagação de uma frente de chama plana e unidimensional em uma mistura combustível-oxidante pré-misturada sem efeitos de turbulência. Esta grandeza governa diretamente a evolução espacial e temporal da combustão em escoamentos reativos e é essencial para a correta predição do formato, posicionamento e estabilização de chamas em geometrias complexas, assim como para a determinação da taxa global de liberação de calor em câmaras de combustão. A velocidade de chama laminar depende fortemente da razão de equivalência ϕ , da temperatura e da pressão dos gases frescos, sendo extremamente sensível aos detalhes da cinética química. Reproduzir $S_L(\phi, T_0, P)$ com precisão em toda a faixa operacional de interesse constitui um alvo primordial no ajuste de mecanismos reduzidos para implementação de combustão, uma vez que desvios significativos nesta propriedade resultam em erros sistemáticos na predição da dinâmica de chama em qual-

quer tipo de simulação de escoamento reativo (WESTBROOK; DRYER, 1981; WARNATZ; MAAS; DIBBLE, 2006; HEYWOOD, 2018).

Sob uma ótica matemática para a aplicação numérica da solução de chama 1D, a determinação de S_L não é feita diretamente pela resolução equações de conservação, mas sim através de um problema de autovalor (KEE; COLTRIN; GLARBORG, 2017). Como a taxa de fluxo mássico $\dot{m}$ através da chama não é conhecida *a priori*, ela se torna o autovalor do sistema de equações diferenciais. Uma vez convergido o Jacobiano do sistema, utilizando o Cantera por exemplo, a velocidade de chama é obtida diretamente pela relação de continuidade na fronteira fria, $S_L = \dot{m}/\rho_u$, onde ρ_u é a densidade específica dos gases frescos. Para que seja possível esse cálculo, um ponto fixo de temperatura é atribuído à chama e resolvido de forma iterativa¹.

2.3.1.3 Perfis de temperatura e espécies

A distribuição espacial de temperatura $T(x)$ e das espécies químicas $Y_k(x)$ ao longo da estrutura de chama fornece informações detalhadas sobre a evolução da combustão, desde os gases frescos até a mistura final queimada. A reprodução correta do perfil de temperatura é crítica para aplicações de engenharia de combustão, determinando locais no espaço em função do tempo que possam causar degradação de materiais, falhas estruturais e até perdas de carga excessiva, se bem controlada juntamente à troca de calor, um motor aeronáutico com temperaturas dos gases máxima superior ao ponto de fusão das paredes é possível (SINHA *et al.*, 2022). Simultaneamente, a predição correta desse perfil é necessário para capturar a cinética de criação dos poluentes, visto que regiões mais frias podem interromper a oxidação completa do monóxido de carbono (CO), enquanto picos térmicos excessivos favorecem a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x) (HEYWOOD, 2018).

Além disso, a derivada espacial desses perfis define a taxa local de liberação de calor, variável fundamental pois ela define a espessura da frente de chama e a densidade local dos gases, em especial o gradiente de temperatura. Erros na predição dessa taxa levam a uma estimativa incorreta da viscosidade e da expansão térmica, comprometendo o acoplamento entre a química e a turbulência (WARNATZ; MAAS; DIBBLE, 2006). Portanto, incluir perfis de temperatura e espécies como alvos de otimização visa assegurar não apenas a acurácia termodinâmica, mas a consistência física da estrutura interna da chama, tanto quanto a criação de poluentes baseado em seu tempo de residência em um ambiente com temperatura elevada.

2.3.1.4 Tempo de ignição

Para aplicações como reatores homogêneos, motores de combustão interna ou sistemas de ignição assistida, o tempo de atraso de ignição (*ignition delay time* - τ_{ign}) é outro parâmetro crítico (HEYWOOD, 2018). Esse parâmetro mede o tempo necessário para que a mistura acu-

¹ Metodologia de ponto fixo utilizada pelo Cantera. Disponível em: <https://cantera.org/stable/reference/onedim/discretization.html#continuity-equation>. Acesso em: 10 jan. 2026.

mule radicais livres suficientes para iniciar a ignição espontânea e liberar a energia da mistura. Embora muitos métodos de redução foquem apenas na propagação da chama, incluir o τ_{ign} na otimização é necessário para casos de autoignição controlada ou reatores de volume constante. Prever esse tempo corretamente exige representar suficientemente bem as reações iniciais e de ramificação, caso existam, o que é um desafio para mecanismos simplificados, já que essas etapas são frequentemente removidas durante o processo de redução (LAW, 2006).

A determinação numérica desse parâmetro é realizada através dos reatores homogêneos 0D, diferentemente das simulações de chama laminar 1D, onde a ignição é sustentada pelo transporte difusivo e convectivo de calor e massa, o reator 0D isola a evolução temporal da cinética química sem termos de transporte. Essa distinção é fundamental para a análise de regimes de combustão turbulenta: enquanto a chama 1D fornece a escala de tempo de propagação, o τ_{ign} define a escala de tempo químico de autoignição. Essa escala é utilizada na construção do Diagrama de Borghi (BORGHI, 1988) para determinar o número de Damköhler (Da), permitindo classificar se a combustão ocorrerá no regime de flamelets, chama distribuída ou reação controlada por mistura (POINSOT; VEYNANTE, 2005).

2.3.1.5 Predição de poluentes

O aspecto mais desafiador e, em muitos contextos, o mais importante do ajuste de mecanismos reduzidos reside na correta predição de emissões de poluentes, incluindo por exemplo monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) (MILLER; BOWMAN, 1989), hidrocarbonetos não-queimados (*unburned hydrocarbons*, UHC) e material particulado (fuligem) (RICHTER; HOWARD, 2000). A formação dessas espécies está intrinsecamente associada a mecanismos químicos secundários, vias reacionais de baixa taxa de progresso, e espécies intermediárias de vida curta, que são justamente os elementos eliminados ou drasticamente simplificados em abordagens globais. Consequentemente, mecanismos extremamente simplificados que visam apenas reproduzir propriedades macroscópicas de chama (temperatura adiabática e S_L) são, por definição, incapazes de prever emissões de poluentes com precisão aceitável (WESTBROOK; DRYER, 1981; WARNATZ; MAAS; DIBBLE, 2006; NAOUMOV *et al.*, 2019).

Tentativas de estender mecanismos simplificados para incluir a predição de poluentes requer a adição de reações específicas e espécies intermediárias adicionais, elevando substancialmente a complexidade do modelo e configurando a transição de mecanismos puramente globais para mecanismos semi-globais, esquelética reduzidos ou até mesmo abordagens híbridas, como a Cinética Química Virtual (MAIO *et al.*, 2020; COLMÁN *et al.*, 2023; CAILLER *et al.*, 2017). No entanto esta simplificação impõe desafios consideráveis na para a predição de poluentes, especialmente quando a razão de equivalência ϕ se afasta significativamente da estequiometria ($\phi = 1$), condição para a qual a maioria dos mecanismos simplificados é primordialmente calibrada. Misturas ricas ou pobres apresentam vias químicas de formação de poluentes substancialmente distintas, envolvendo espécies intermediárias e rotas reacionais que

exigem cuidado especial na modelagem (HEYWOOD, 2018). Assim, a capacidade de prever emissões constitui um dos principais critérios de avaliação de qualquer metodologia de redução e evidencia a necessidade de estratégias de modelagem específicas quando a predição de poluentes é indispensável.

2.3.1.6 Funções objetivas secundárias e restrições físicas

Os tópicos anteriores descrevem os parâmetros primários utilizados para validação de modelos cinéticos, embora Curran (2019) explore a evolução da criação de um mecanismo em função desses parâmetros, a robustez de um mecanismo reduzido em simulações fluidodinâmica depende também da conservação de propriedades termodinâmicas e de transporte que atuam diretamente no sistema. A consistência no balanço energético (via entalpia de formação e entalpia sensível), a capacidade calorífica do gás e a difusão mássica são variáveis que, embora afetem as simulações de forma indireta e com um menor impacto na acurácia macroscópica da chama se comparadas às funções descritas anteriormente, são fundamentais para a consistência física do modelo e, portanto, da simulação como um todo.

2.3.1.6.1 Consistência termodinâmica (c_p, h, g)

A representação precisa do calor específico (c_p) e da entalpia específica (h) é essencial para o balanço de energia. Se o c_p estiver incorreto, a variação de temperatura será calculada erroneamente para uma mesma quantidade de calor liberado, já que a energia sensível do gás não será adequadamente capturada. Da mesma forma, se h não for devidamente descrito, a liberação de calor e a variação da entalpia do sistema estarão erradas, gerando erros no perfil de temperatura da chama e nas entalpias de formação. Além disso, a Energia Livre de Gibbs específica (g) precisa ser consistente com a entalpia e a entropia, pois ela define a constante de equilíbrio (K_c) e o estado de menor energia do sistema, baseado na mistura. Como descrito na seção 2.1.1, o cálculo da taxa de reação reversa é baseado nesse equilíbrio:

$$k_{rev} = \frac{k_{fwd}}{K_c}. \quad (2.26)$$

Um erro no cálculo da constante de equilíbrio da Eq. (2.26) faz com que a reação reversa seja calculada incorretamente. Isso impede que o sistema atinja o equilíbrio químico real, mesmo que as taxas da reação direta estejam corretas.

2.3.1.6.2 Expansão térmica e espessura de chama

A razão de densidade entre os gases frescos e queimados $\left(\frac{\rho_u}{\rho_b}\right)$ quantifica a expansão térmica da chama. Para uma chama baseada em CH_4 essa razão é em torno de 5. Pela lei da conservação da massa, essa redução drástica da densidade geralmente induz uma forte aceleração local do fluido através da frente de chama. Mesmo que a velocidade de chama laminar e a

densidade do gás fresco estejam corretos, a expansão térmica errada faz com que a velocidade dos gases após a combustão não sejam iguais ao modelo detalhado.

A espessura térmica da chama (δ_L) é outro parâmetro numérico que descreve a chama, usualmente definida pela espessura térmica, ela relaciona o salto de temperatura com o gradiente máximo na frente de chama, conforme a equação:

$$\delta_L = \frac{T_b - T_u}{\max \left| \frac{dT}{dx} \right|}. \quad (2.27)$$

Nesta equação, T_u e T_b são as temperaturas do gás fresco e gás queimado respectivamente. Mecanismos reduzidos que resultam em uma espessura artificialmente fina necessitam de um refinamento de malha excessivo para evitar erros numéricos, causando uma maior rigidez numérica e reduzindo a performance da resolução, enquanto espessuras superestimadas não recuperam a estrutura da chama, relaxando de forma excessiva a interação da chama com a turbulência em simulações CFD.

2.3.1.6.3 Limites de extinção por estiramento

Em escoamentos turbulentos, a frente de chama é continuamente deformada e alongada pelos gradientes de velocidade do fluido. A taxa de estiramento de extinção, ou simplesmente taxa de estiramento, representa o limite máximo que a chama suporta ser estirada antes de extinguir-se. Embora o cálculo direto desse limite seja computacionalmente custoso para ser usado em todas as iterações da otimização, é fundamental verificar se o mecanismo reduzido preserva a ordem de grandeza desse valor, geralmente sendo reservada à uma validação posterior. Um modelo que superestime ou subestime essa resistência pode levar a resultados irreais em simulações complexas, impedindo a previsão correta de reacendimentos ou extinção locais da chama quando deparado com grande gradientes de velocidade em escoamentos cisalhantes.

2.3.1.6.4 Propriedades de transporte e difusão preferencial

A precisão das propriedades de transporte dos gases, especificamente a condutividade térmica (λ) e os coeficientes de difusão mássica (D_k), influencia diretamente o comportamento na frente de chama. A condutividade térmica controla a zona de pré-aquecimento e, consequentemente, a velocidade de propagação e sua troca térmica. Além disso, é fundamental considerar a difusão preferencial, sendo ela modelada ou calculada, relacionando a difusividade térmica com a mássica pelo transporte de moléculas.

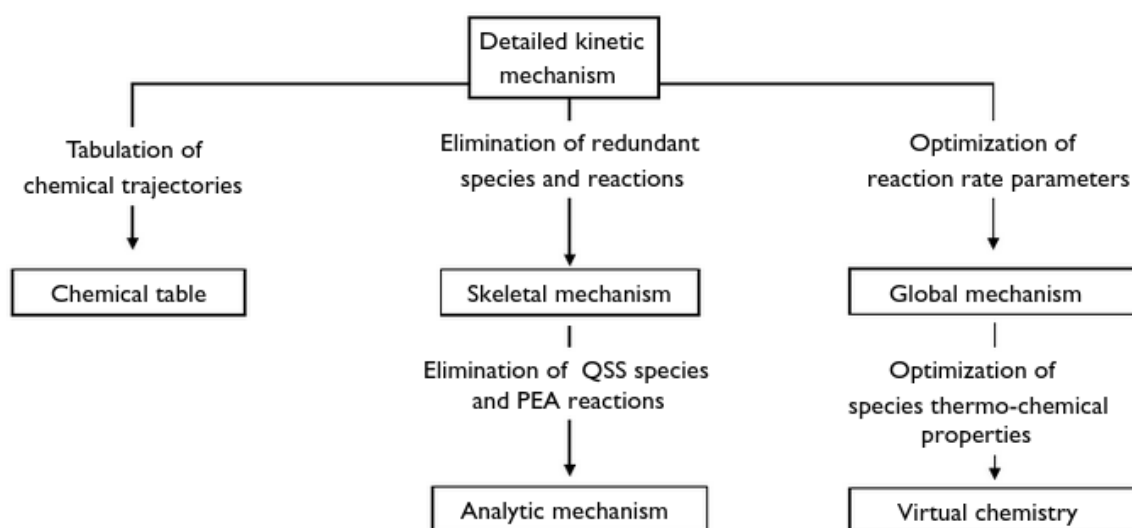
Mecanismos que não representam corretamente a diferença entre a difusão térmica e a difusão mássica de espécies leves (como H e H₂) não conseguem prever instabilidades termo-difusivas (BAK *et al.*, 2015), o uso da hipótese de número de Lewis unitário afeta diretamente o valor da velocidade de chama. Isso modifica a estrutura da chama e a taxa de queima, tanto

quanto influencia as propriedades termodinâmicas da chama, fenômenos que modelos simplificados falham em reproduzir. Otimizações baseadas em número de Lewis constante de espécies na chama podem ser utilizados para redução do erro associado aos fenômenos, sendo o modelo mais robusto o definido pela modelagem multicomponente de Lennard-Jones (1924).

2.3.2 Panorama geral de outras abordagens de redução

A resiliência e acuracidade de mecanismos de química detalhada são indiscutíveis quando utilizados diretamente, mesmo apresentando dificuldades na sua aplicação, a literatura apresenta abordagens alternativas que buscam conciliar acurácia na predição de fenômenos químicos complexos com viabilidade computacional para simulações CFD 3D. Essas metodologias podem ser agrupadas em três grandes famílias: (i) métodos sistemáticos de redução, que partem de mecanismos detalhados e aplicam critérios rigorosos para eliminação progressiva de espécies e reações, preservando o formalismo cinético elementar; (ii) métodos de química tabulada, que pré-calculam soluções de chamas canônicas e as armazenam em tabelas multidimensionais para recuperação durante a simulação; e (iii) metodologia global, ou de passo global, que reduzem a química detalhada em até 1 única reação, de forma a capturar os perfis médios das variáveis de interesse com uma redução excessiva do número de espécies e reações. Cada abordagem apresenta vantagens e limitações específicas, conforme discutido a seguir. A Fig. 2.3 apresenta essa separação de uma forma mais direta, com FIORINA (2019) optando por adicionar a metodologia da química virtual no mesmo agrupamento dos mecanismos globais.

Figura 2.3: Distinção dos métodos de redução de mecanismos cinéticos químicos detalhados.



Fonte: Adaptado de (FIORINA, 2019).

2.3.2.1 Mecanismos globais otimizados

Mecanismos de reação simplificados, incluindo um número muito reduzido de espécies e reações, foram introduzidos pioneiramente por Westbrook e Dryer (1981). Estes mecanismos, conhecidos como mecanismos globais ou semi-globais, consideram tipicamente de 1 a 4 reações e envolvem um número de espécies principais bem reduzido (LAW, 2006), ao em torno de no mínimo 5, representando uma redução drástica em relação aos mecanismos detalhados que, no caso do modelo mais simples do combustível hidrogênio, apresentam 27 reações e 19 espécies químicas (BURKE *et al.*, 2012). O objetivo fundamental dessa classe de modelos é reproduzir quantidades macroscópicas de chama, tais como temperatura de equilíbrio adiabático e velocidade de consumo laminar de chama, para uma faixa limitada de condições de operação, mesmo que com uma perda significativa de acurácia.

A formulação clássica dos mecanismos globais de hidrocarbonetos baseia-se na simplificação da estrutura de chama pré-misturada (ou até parcialmente misturada como descrito na seção 2.3.1.4) em duas camadas características: Uma zona de decomposição rápida do combustível, onde essas moléculas complexas de hidrocarbonetos são quebradas em espécies intermediárias mais simples (tipicamente CO e H₂O); e uma zona de oxidação lenta dessas espécies intermediárias como descrito por Naoumov *et al.* (2019) e Law (2006), produzindo os produtos finais de combustão (CO₂ e H₂O). Esta estrutura simplificada de duas camadas captura, de forma aproximada, os processos dominantes em chamas pré-misturadas laminares: a rápida decomposição térmica inicial seguida pela oxidação controlada por cinética das espécies intermediárias. Por exemplo, um mecanismo global típico para a oxidação de metano pode ser representado por duas reações globais,



a primeira sendo a decomposição rápida e a segunda a lenta. A taxa de reação global para cada etapa é usualmente expressa na forma de Arrhenius modificada, permitindo ordens de reação arbitrários (não-estequiométricos) para capturar o comportamento global observado experimentalmente ou obtido de mecanismos detalhados de referência. A taxa de progresso da i -ésima reação global é escrita como:

$$\dot{\omega}_i = A_i T^{\beta_i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{R_u T}\right) \prod_k [X_k]^{\alpha_{k,i}}, \quad (2.30)$$

em que $\alpha_{k,i}$ são os expoentes (ordens de reação) associados a cada espécie k na reação i . Crucialmente, os expoentes $\alpha_{k,i}$ não necessariamente coincidem com os coeficientes estequiométricos das espécies, sendo tratados como parâmetros ajustáveis. Esta liberdade permite que o mecanismo global capture dependências não-lineares complexas das taxas de reação com as concentrações das espécies, que emergem da combinação de múltiplas reações elementares do mecanismo detalhado ou por outras influências não explicitamente modeladas.

Os parâmetros cinéticos ($A_i, \beta_i, E_{a,i}, \alpha_{k,i}$) são ajustados, empiricamente ou através de procedimentos de otimização sistemática, para reproduzir resultados experimentais ou soluções de mecanismos detalhados de referência para configurações canônicas simplificadas, como chamas livres pré-misturadas 1D, reatores perfeitamente agitados, ou chamas de difusão em contrafluxo. Os alvos típicos de otimização incluem a velocidade de consumo laminar de chama $S_L(\phi, T_0, P)$ como função da razão de equivalência, temperatura dos gases frescos e pressão, bem como perfis de temperatura $T(x)$ e de espécies principais ao longo da coordenada espacial da chama, ou até de uma variável de progresso. A formulação resultante é válida apenas para a faixa de condições para qual o ajuste foi realizado, limitando a aplicabilidade universal desses mecanismos. A depender da aplicação, outras variáveis de interesse são otimizadas, como discutido na seção 2.3.1.

Esses mecanismos podem apresentar maior acurácia para determinados tipos de reatores, dependendo da forma como foram otimizados, favorecendo maior precisão em chamas pré-misturadas em detrimento de chamas não pré-misturadas, ou vice-versa.

2.3.2.2 Métodos sistemáticos de redução

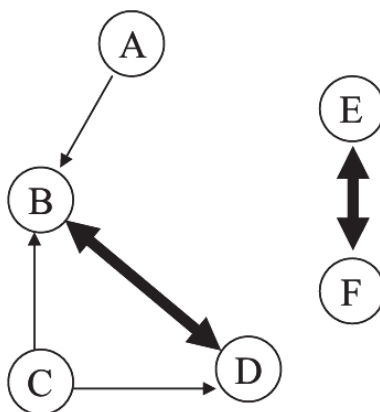
Os métodos sistemáticos de redução partem de mecanismos cinéticos detalhados validados e aplicam procedimentos algorítmicos para identificar e remover espécies e reações que contribuem marginalmente para a predição das quantidades de interesse, mantendo o formalismo de reações elementares (LU; LAW, 2009). O processo de redução sistemática geralmente ocorre em duas etapas sucessivas: (i) redução esquelética (*skeletal reduction*), que elimina espécies e reações julgadas desnecessárias; e (ii) redução analítica, que substitui equações diferenciais ordinárias por relações algébricas para espécies intermediárias de vida curta ou em equilíbrio parcial.

Entre as técnicas de redução esquelética, destacam-se os métodos baseados em grafos de relações diretas. O método DRG (*Directed Relation Graph*) (LU; LAW, 2005) constrói um grafo direcionado no qual os vértices representam espécies químicas e as arestas direcionadas quantificam a contribuição de uma espécie para a taxa de produção ou consumo de outra, o diagrama da Fig. 2.4 demonstra um grafo exemplo. Um coeficiente de interação normalizado r_{AB} é definido para quantificar a importância da espécie B na cinética da espécie A , expresso por:

$$r_{AB} = \frac{\sum_{i=1}^{N_r} |\alpha_{A,i} q_i \delta_{B,i}|}{\sum_{i=1}^{N_r} |\alpha_{A,i} q_i|}, \quad (2.31)$$

onde N_r é o número total de reações no mecanismo, i é o índice da reação elementar, $\alpha_{A,i}$ representa o coeficiente estequiométrico da espécie A na reação i e q_i é a taxa de progresso da i -ésima reação. O termo $\delta_{B,i}$ atua como um indicador de participação, sendo 1 se a espécie B participa da reação i e 0 caso contrário.

Figura 2.4: Grafo de relação direcionada (DRG) ilustrando a dependência entre espécies. As conexões em negrito indicam grupos fortemente acoplados.



Fonte: Lu e Law (2005)

Espécies com coeficientes r_{AB} inferiores a um limiar pré-estabelecido são consideradas redundantes e eliminadas do mecanismo. Melhorias do método DRG foram propostas, como o DRGEP (*DRG with Error Propagation*) (PEPIOT-DESJARDINS; PITSCH, 2008), que introduz uma propagação ponderada do erro ao longo dos caminhos reacionais, resultando em mecanismos reduzidos mais acurados para uma mesma taxa de redução.

Complementarmente à metodologia DRG, métodos baseados na análise da matriz Jacobiana e em análise de sensibilidade também são utilizadas, as quais classificam as espécies do mecanismo em três categorias (PEPIOT-DESJARDINS; PITSCH, 2008): (i) espécies importantes, cuja predição constitui o objetivo da modelagem (reagentes, produtos, poluentes); (ii) espécies necessárias, que devem ser mantidas para assegurar a predição acurada das espécies importantes; e (iii) espécies redundantes, que podem ser eliminadas sem comprometer a acurácia. A análise de sensibilidade avalia coeficientes normalizados que quantificam a influência de cada espécie ou reação sobre as espécies-alvo, permitindo a remoção seletiva de elementos de baixa sensibilidade. Técnicas avançadas, como análise de componentes principais (PCA) (SUTHERLAND; PARENTE, 2009) e perturbação singular computacional (CSP) (VALORANI *et al.*, 2006), são empregadas para identificar subespaços de menor dimensão nos

quais a dinâmica química relevante se desenvolve.

Adicionalmente, técnicas de agrupamento (*lumping*) (FOURNET *et al.*, 2000) reduzem o número de variáveis do sistema químico ao agrupar espécies com propriedades termodinâmicas e comportamento cinético similares em espécies representativas. Esta estratégia é particularmente eficaz para hidrocarbonetos pesados, nos quais a existência de múltiplos isômeros com propriedades semelhantes permite redução significativa sem perda substancial de acurácia. Após a primeira etapa da redução esquelética for feita com sucesso, a redução analítica é feita através de aproximações de quasi-estado estacionário (QSS) para identificar e retirar espécies intermediárias de vida curta e hipóteses de equilíbrio parcial (PE) para reações reversíveis rápidas (PEPIOT-DESJARDINS, 2008), substituindo equações diferenciais por relações algébricas e atenuando a rigidez numérica do sistema.

Os mecanismos resultantes dessas estratégias são denominados esqueléticos (quando contêm dezenas a centenas de espécies) ou analíticos (quando submetidos adicionalmente a QSS/PE). Embora preservem a estrutura fundamental das rotas reacionais e sejam capazes de prever poluentes com acurácia superior aos mecanismos globais, esses mecanismos ainda apresentam custo computacional elevado para simulações CFD 3D de larga escala, então sua aplicação direta ainda é muito restrita mas possível (MUKHOPADHYAY; ABRAHAM, 2012; SALEHI *et al.*, 2017), especialmente quando aplicados a combustíveis pesados ou condições operacionais que exigem mecanismos de alta complexidade. Sua aplicação em LES permanece, portanto, restrita a configurações acadêmicas ou simulações de pequena escala.

2.3.2.3 Química tabulada baseada em *flamelets*

As abordagens de química tabulada baseiam-se na hipótese de que a estrutura de uma chama turbulenta pode ser aproximada, localmente, por chamas laminares unidimensionais. Para que seja possível esta aproximação, adota-se que o estado termoquímico de uma coleção de chamas 1D pode ser projetado em um espaço de fases reduzido; e que a sua estrutura da chama turbulenta 3D permanece localmente próxima desses modelos tabulados, a partir de seu espaço de fase reduzido. Com essas premissas, o estado termoquímico da reação é parametrizado em função de um conjunto reduzido de variáveis denominada de variável de progresso. A principal vantagem reside no fato de que a solução das EDPs das equações de balanço precisam transportar apenas essa variável reduzida, o que diminui drasticamente o custo computacional da simulação, pois não há mais uma equação de balanço para cada espécie química. Visto que a relação entre o estado termoquímico e essa variável de progresso não pode ser expressa analiticamente, ela é armazenada em um banco de dados discreto, uma espécie de tabela, gerado na etapa de pré-processamento.

Para o contexto de chamas pré-misturadas, destacam-se as metodologias FPI (*Flame Prolongation of ILDM*) (GICQUEL; DARABIHA; THÉVENIN, 2000) e FGM (*Flamelet-Generated Manifolds*) (OIJEN; LAMMERS; GOEY, 2001). A base teórica dessas técnicas deriva do conceito de ILDM (*Intrinsic Low-Dimensional Manifold*) (MAAS; POPE, 1992a; MAAS; POPE,

1992b), modelo que descreveu sobre as trajetórias cinéticas no espaço de estado, que convergem rapidamente para uma variedade de baixa dimensão (*manifold*), a qual passa a ser governada pelas escalas de tempo lentas. Posteriormente, o modelo FPI demonstrou que a construção dessa variedade a partir de chamas 1D permite uma descrição superior da região de baixa temperatura da chama.

Na abordagem FPI ou FGM, as trajetórias químicas são tabuladas em função de duas coordenadas principais:

- **Variável de Progresso (Y_c ou c):** Descreve o avanço da reação química, evoluindo dos gases frescos aos produtos queimados. Para garantir uma relação bijetiva com as propriedades termoquímicas, Y_c deve ser monotônica. Frequentemente, define-se c como uma temperatura normalizada ou uma combinação linear de frações mássicas de espécies, normalizada pelo seu valor de equilíbrio ($c = Y_c/Y_{c,eq}$), descrevendo uma evolução entre 0 e 1.
- **Fração de Mistura (Z):** Em combustão em fase gasosa, atua como um escalar passivo que descreve o grau de mistura entre combustível e oxidante. É definida para ser conservativa através da frente de chama, de forma análoga a razão de equivalência, assumindo valor 1 no combustível puro e 0 no oxidante puro.

Para chamas não pré-misturadas (difusivas), o modelo de *flamelet* estacionário, proposto originalmente por Peters (1984), assume que a combustão ocorre em estruturas finas semelhantes a chamas de contrafluxo 1D. A tabela química é gerada resolvendo as equações de transporte no espaço da fração de mistura para diferentes valores da taxa de dissipação escalar (χ), a qual quantifica os efeitos de estiramento e mistura do escoamento. Avanços posteriores, como o modelo FPV (*Flame-Progress Variable*), propuseram o uso conjunto de Z e Y_c para capturar fenômenos instáveis que o modelo estacionário original não prevê.

Embora a geração da biblioteca de *flamelets* exija a solução das equações de chama 1D em uma ampla faixa de diferentes condições para criar seu catálogo, esse custo computacional pré-processamento é negligenciável quando comparado ao custo de seu uso ao resolver o transporte de química detalhada em um domínio CFD 3D, viabilizando simulações que antes eram infactíveis a serem finalizados em tempo hábil. A principal restrição de custo não reside no tempo de cálculo, mas sim no consumo de memória volátil (RAM) para o computador. Caso sejam adicionadas dimensões extras à tabela (como defeito de entalpia para perdas térmicas ou variações de pressão), o tamanho do banco de dados aumenta drasticamente, impondo limites práticos à resolução e à complexidade do modelo de chama tabulado.

Um outro desafio seria na representação da difusão preferencial. A formulação comum de muitas abordagens tabuladas é a de simplificar o transporte assumindo que todas as espécies e a energia térmica difundem à mesma taxa pela hipótese de número de Lewis unitário. Para combustíveis com alta difusividade molecular, como o hidrogênio em meio atmosférico, essa hipótese compromete a precisão física (BAK *et al.*, 2015), embora a química tabulada seja

capaz de incorporar efeitos de difusão preferencial (PIERCE; MOIN, 2004). A introdução de difusividades não unitárias, ou baseada em mixture averaged ou multicomponente, altera a definição das variedades no espaço de fases e aumenta a complexidade matemática dos termos de transporte das variáveis reduzidas, tornando a geração e a consulta da tabela significativamente mais difíceis do que no caso simplificado (WEN *et al.*, 2021).

2.3.2.4 Aplicações e limitações

A escolha de uma abordagem cinética para simulações de escoamentos reativos, especialmente em simulações LES (*Large Eddy Simulation*) ou DNS (*Direct Numerical Solution*), envolve sempre um compromisso entre custo computacional e sua acurácia física. Mecanismos globais são extensivamente empregados devido ao baixo custo associado ao transporte de poucas espécies, viabilizando estudos paramétricos em geometrias industriais (FRANZELLI *et al.*, 2012). Em contrapartida, métodos baseados em redução analítica ou mecanismos esqueléticos, embora preservem maior fidelidade química, ainda demandam recursos computacionais que podem ser proibitivos para simulações de larga escala (LU; LAW, 2009). Já abordagens tabuladas, como *Flamelets*, oferecem um baixo custo de processamento similar aos globais, mas são suscetíveis ao seu banco de dados original, caso mal feito ou restringido em armazenamento computacional. Outro ponto crucial da utilização de qualquer um destes modelos é em função do poder computacional disponível para uso, este detalhe deve ser utilizado para fundamentar o melhor método de redução a ser utilizado.

Uma limitação crítica dos mecanismos globais é a incapacidade de capturar a estrutura interna da chama, sacrificando a previsão de radicais intermediários para manter apenas propriedades macroscópicas, como a taxa de liberação de calor ou a temperatura adiabática correta. Mecanismos esqueléticos resolvem parte deste problema ao manter as principais rotas de reação, mas ainda eliminam espécies que podem ser relevantes para fenômenos de extinção ou reignição local causados por estiramento excessivo. Por outro lado, modelos baseados em *flamelets* conseguem representar a estrutura detalhada, pois usam química completa pré-calculada, mas falham quando o tempo químico é da mesma ordem do tempo de mistura. Essa condição de não-equilíbrio é caracterizada por um número de Damköhler (Da) baixo (SUN; HASSE; SCHOLTISSEK, 2020), o que indica que a reação química não é rápida o suficiente para acompanhar a dinâmica do fluido. O número de Damköhler é definido matematicamente pela razão entre a escala de tempo característica do escoamento (τ_{esc}) e a escala de tempo da reação química (τ_{quim}):

$$Da = \frac{\tau_{esc}}{\tau_{quim}}. \quad (2.32)$$

Para a predição de poluentes, a metodologia global apresenta o pior comportamento, por questões construtivas do modelo, pois elimina os radicais de vida curta e rotas secundárias

essenciais para a formação dessas espécies, tanto quanto as próprias espécies dependendo do caso. Tentativas de corrigir isso reintroduzindo espécies tornam o modelo quase tão custoso quanto um esquelético, sem garantir precisão. Mecanismos esqueléticos e reduções via QSSR apresentam desempenho superior neste ponto, mas a precisão depende de quais espécies foram mantidas durante o processo de redução, a depender dos valores de corte selecionado. Já as abordagens tabuladas enfrentam dificuldades com processos lentos (como a formação de NO_x térmico ou precursores de fuligem), pois a tabela geralmente assume que a química responde instantaneamente às mudanças no escoamento, pela variável de progresso ser monotônica, o que não é verdade para reações lentas (WARNATZ; MAAS; DIBBLE, 2006).

A generalidade e a flexibilidade também variam drasticamente entre os métodos. Mecanismos globais exigem re-calibração dos parâmetros cinéticos (A, E, α, ν) para qualquer mudança de combustível, pressão ou razão de equivalência preferida, resultando em erros significativos fora do ponto de projeto. Mecanismos esqueléticos e QSSR são mais robustos, pois derivam diretamente um mecanismo detalhado, mantendo validade em uma faixa mais ampla, embora ainda limitada. Já os modelos de *flamelets* são restritos às diferentes condições tabuladas. Se a composição do combustível ou a temperatura dos reagentes mudar na simulação, toda a biblioteca precisaria ser recalculada ou atualizada para a nova configuração, não havendo tanta flexibilidade em tempo de execução.

Por fim, simplificações termodinâmicas e de transporte são comuns para reduzir custos nos métodos de redução, o que altera a física da difusão. Métodos esqueléticos permitem transporte complexo, mas isso eleva o custo computacional. Modelos de *flamelets* embutem o transporte detalhado na tabela, mas no CFD frequentemente simplificam a difusão das variáveis de progresso, o que pode gerar inconsistências. Já metodologias globais não possuem quase nenhuma difusão presente, pela número extremamente reduzido de espécies químicas. Portanto, enquanto métodos globais são limitados pela química simplificada, métodos tabulados são limitados por efeitos de turbulência com química ou requerimento computacional, e métodos esqueléticos são limitados pelo custo computacional em função de seu tamanho.

2.3.3 Síntese e necessidade de extensão de abordagens

Um dos obstáculos fundamentais presentes em todas essas metodologias reside na disparidade de escalas temporais características dos processos químicos e fluidodinâmicos em escoamentos reativos. Em mecanismos detalhados de combustão, espécies radicais altamente reativas (H, OH, O, CH) apresentam tempos característicos de formação e destruição da ordem de 10^{-9} a 10^{-7} segundos (DAY; BELL, 2000), enquanto espécies estáveis (CO , CO_2 , H_2O) evoluem em escalas de 10^{-4} a 10^{-2} segundos (LU; LAW, 2009; POPE, 1997). Em contrapartida, o passo de tempo convectivo em simulações LES de baixo valor de Mach é tipicamente da ordem de 10^{-6} a 10^{-5} segundos, ditado pela condição de Courant-Friedrichs-Lewy (CFL) (COURANT; FRIEDRICH; LEWY, 1967) por exemplo, e pela resolução da malha computacional.

Esta separação de escalas temporais de até 4 a 5 ordens de grandeza configura o problema

de rigidez numérica, exigindo o emprego de integradores implícitos sofisticados e computacionalmente custosos para a solução estável do sistema de EDPs químicas acopladas às equações de transporte. A rigidez é intensificada em problemas de detonação, nos quais a taxa de liberação de energia ocorre em escalas de tempo ainda mais curtas, tipicamente da ordem de 10^{-8} a 10^{-6} segundos, e as frentes de reação podem exceder velocidades supersônicas, introduzindo acoplamento adicional entre ondas de choque e zonas de reação, necessitando modelagens robusta como o PISO (Pressure-Implicit with Splitting of Operators) (ISSA, 1986).

Em escoamentos compressíveis de alto número de Mach ($Ma > 0.3$), a disparidade de escalas temporais apresenta outro fatores atrelados à tanto fenômenos acústicos quanto efeitos compressíveis, que devem ser resolvidos simultaneamente com a química detalhada, impondo restrições ainda mais severas sobre o passo de tempo e aumentando dramaticamente o custo computacional por célula (POINSOT; VEYNANTE, 2005). Esse acoplamento é exterior ao modelo químico reduzido, ou seja, para certas aplicações ainda não existam modelos que cumpram com todos os requisitos de uma análise, mas esta barreira não pode ser reduzida pela otimização do combustível, necessitando do uso de mecanismos detalhados em certos casos (WALSH *et al.*, 2025; VANKOVA; FEDOROVA, 2019; HASSANALY *et al.*, 2024).

As necessidades industriais e científicas contemporâneas demandam, portanto, abordagens que conciliem simultaneamente múltiplos requisitos:

- Viabilidade computacional para simulações CFD 3D, envolvendo milhões de células e geometrias industriais complexas, com custo do passo reativa químico comparável ao de mecanismos globais ou *flamelets*;
- Capacidade de predição de emissões de poluentes regulamentadas por lei (CO, NOx, material particulado) com acurácia aceitável para fins de conformidade ambiental e otimização de design em engenharia;
- Aplicabilidade para múltiplos regimes de combustão coexistentes (pré-misturado, parcialmente misturado e não misturado) sem necessidade de re-tabulação, mudança de modelo ou calibração adicional;
- Robustez em condições operacionais variáveis, incluindo perdas de calor, extinção local, reignição e gradientes térmicos;
- Extensibilidade de uso com combustíveis complexos como misturas multicomponentes, hidrocarbonetos de cadeia longa ou biocombustíveis por exemplo;
- Robusto para ser advectado por gradientes de velocidade e estiramento.

A lista apresenta de forma não extensiva as necessidades para uma simulação robusta de escala industrial, somente pela escolha do método alguns pontos não poderão ser analisados com maior acurácia possível.

A metodologia de Cinética Química Virtual, proposta originalmente por (CAILLER *et al.*, 2017) introduz uma nova abordagem, que se mostra muito próxima de um mecanismo reduzido global. Essa abordagem introduz o conceito de espécies virtuais, ou espécies químicas fictícias, que são baseadas em espécies reais, mas manufaturadas de forma a recuperar as propriedades termodinâmicas, o perfil de poluentes, a estrutura da chama e o transporte de maneira simplificada.

Cada variável do mecanismo é tratado como um grau de liberdade, são simultaneamente otimizadas através de algoritmos de otimização numérica como algoritmos genéticos, de forma a reproduzir quantidades de interesse médias da chama base, a partir de um mecanismo de referência detalhado. Esta estratégia permite reduções drásticas, uma modelagem de metano apresenta somente 8 espécies e 2 reações, mantendo acurácia satisfatória na reprodução de temperatura adiabática, velocidade de consumo laminar de chama, tempo de ignição, e estrutura térmica de chama. Extensões recentes incorporam submecanismos satélite para predição de poluentes específicos (CO, NO, fuligem), acoplados de forma fraca ao mecanismo virtual principal (MAIO, 2020; COLMÁN *et al.*, 2022), tanto quanto formulações reversíveis de PSR com combustível hidrogênio (PRÉTESEILLE *et al.*, 2025). A seção seguinte apresenta em detalhes os fundamentos teóricos, a formulação matemática, as atuais limitações e as estratégias de tabelamento e de otimização desta metodologia.

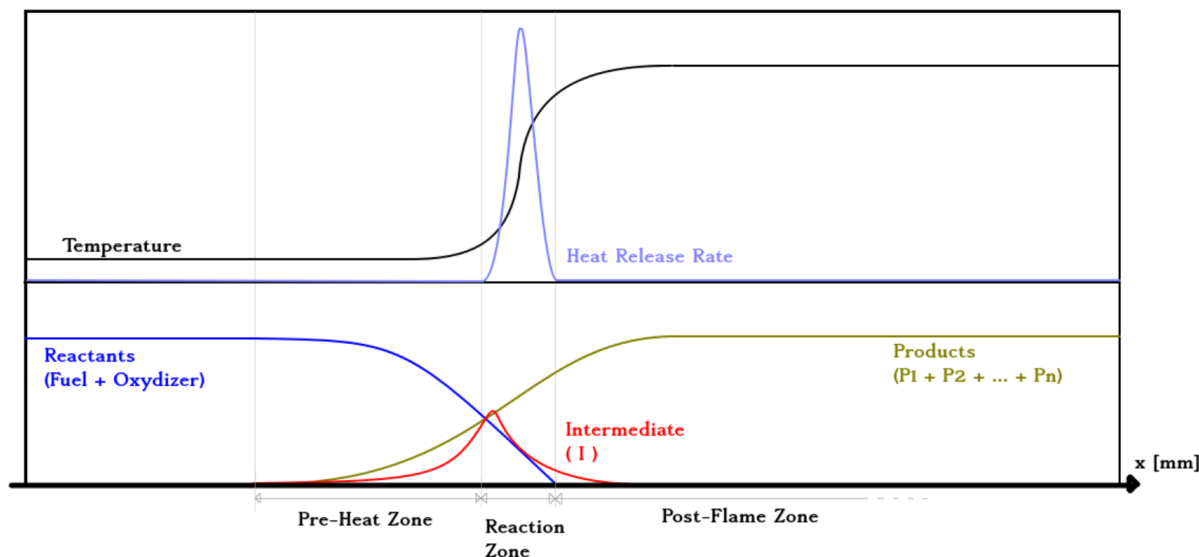
2.4 REDUÇÃO POR CINÉTICA QUÍMICA VIRTUAL

A modelagem da redução de mecanismos cinéticos pelo método de cinética química virtual descrita por Cailler *et al.* (2017) simplifica um mecanismo químico cinético a partir da aglutinação de espécies em misturas, em função de uma separação fenomenológica da combustão. Inicialmente a chama é constituída por uma mistura combustível, oxidante e diluente, após o início da queima na zona de pré-aquecimento, uma espécie dita intermediária é produzida e logo consumida, produzindo por fim uma mistura das espécies não consumidas e os produtos de queima em meio diluente. O diagrama da Fig. 2.5 demonstra a tendência de resposta esperada do modelo, com as maiores concentrações presentes.

A partir de uma formulação de hipótese de número de Lewis unitário para a difusão mássica, que recupera o valor de Prandtl médio pela chama, utiliza-se uma metodologia de tabulação baseada em razão de equivalência (ϕ), similar a fração de mistura (Z) na metodologia de flamelet. Essa propriedade é diretamente atrelada aos valores utilizados pelo mecanismo, afetando diretamente as taxas da cinética por funções de correção de parâmetro, as quais são irreversíveis em sua formulação original e reversíveis baseadas nas concentrações de equilíbrio, para a modelagem do mecanismo químico dos poluentes.

As propriedades termodinâmicas são reutilizadas das espécies equivalentes no mecanismo de referencia, como a mistura combustível (F), o oxidante (Ox), o diluente (D), enquanto os produtos (P) apresentam suas propriedades baseadas em um polinômio NASA7 ou JANAF

Figura 2.5: Diagrama sem escala exemplificador de uma chama livre 1D utilizando o modelo virtual para fração mássica (parte inferior), temperatura e taxa de liberação de calor (parte superior).



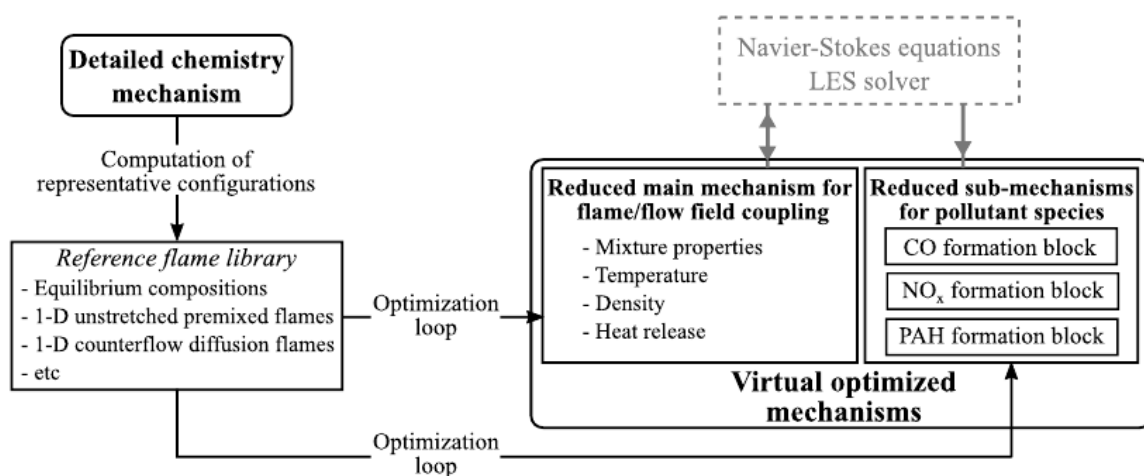
Fonte: Elaborada pelo autor (2026).

(CHASE *et al.*, 1985), em que seus coeficientes são otimizados através do mecanismo de referência e a composição de equilíbrio química, enquanto o Intermediário (I) é otimizado estes coeficientes paralelamente a otimização dos parâmetros de Arrhenius que controlam a cinética da chama. Esta modelagem demonstra uma inovação na modelação de mecanismos, que utilizam da resposta do sistema para gerar diretamente o mecanismo virtual com base no detalhado, podendo ser robusto em aplicações de engenharia os quais não tenham mecanismos detalhados, sendo possível o uso direto das medições quando possíveis. Cailler (2018) demonstra que a construção do modelo é possível e traz resultados promissores, utilizando o esquema de criação definido na Fig. 2.6.

Metodologias clássicas apresentam uma metodologia de redução direta do mecanismo detalhado, como antes discutido, diminuindo rotas de reações e número de espécies diretamente, ou até alterar termos como a metodologia de *flamelets*. Já a esquematização do modelo virtual utiliza de uma total criação de mecanismo, de forma que cada espécie e reação adicionada é dita como um grau de liberdade novo, o qual deve ser otimizado de forma a recuperar as propriedades de interesse. A medição das taxas, propriedades químicas e outros graus de liberdade, é feito pelo otimizador, como uma engenharia reversa de chama.

A Fig. 2.6 apresenta uma possível implementação do método, Maio (2020) descreve chamas extras em sua biblioteca de referencia, enquanto Préteseille *et al.* (2025) utiliza somente reatores 0-D. A escolha das variáveis de interesse como descritas na seção 2.3.1 influencia quais são os reatores a serem utilizados pela metodologia, no ultimo caso, Préteseille *et al.* (2025) utiliza uma abordagem puramente termodinâmica, sem fenômenos de transporte, reduzindo a complexidade computacional da otimização, demonstrando a possibilidade de utilização

Figura 2.6: Diagrama de criação de um mecanismo cinético virtual, descrevendo o fluxo das etapas de redução.



Fonte: Adaptado de (CAILLER, 2018).

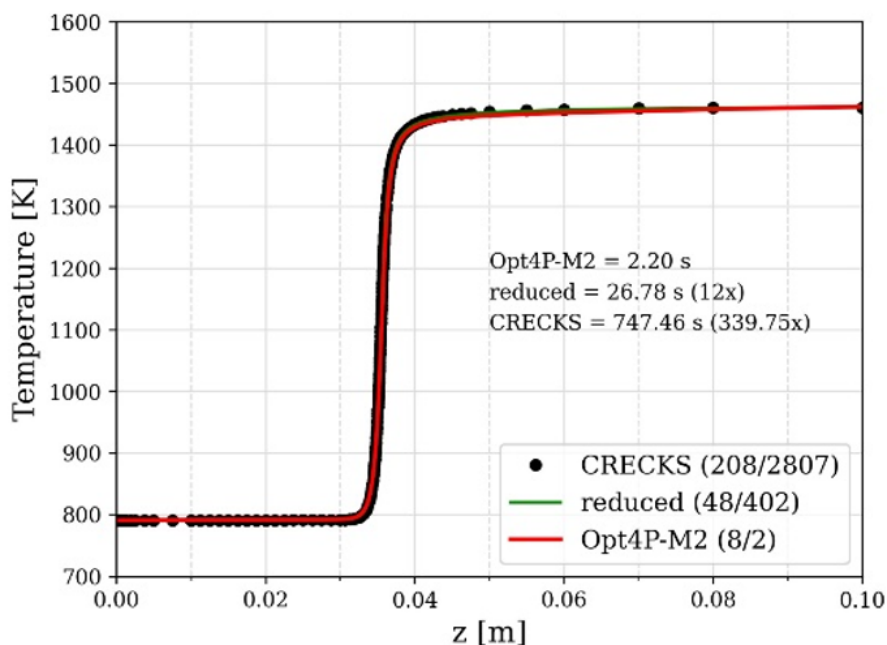
de metodologias baseadas em energia livre de Gibbs para formulações reversíveis.

O ciclo de otimização, do combustível principal, consiste em definir espécies do conjunto conhecido (F,Ox,D), extrapolar a mistura queimada composta por um número n de produtos (P_n), otimizar ou definir os parâmetros de transporte da chama através do número de Lewis unitário. Após esta primeira etapa, um algoritmo de otimização cria indivíduos, ou chamas, que procuram os valores das variáveis cinéticas das reações e termodinâmicas da espécie intermediária, de forma a obter a melhor resposta baseada nas funções objetivas (CAILLER *et al.*, 2017).

De forma análoga à metodologia de *flamelets*, o grande preço da criação dos mecanismos virtuais se dá pela necessidade de solução de um número extensivo de chamas, que buscam o melhor conjunto de variáveis que recuperem as propriedades físicas. Cailler (2018) utiliza algoritmos de otimização baseados em algoritmo genético (GA) (HOLLAND, 1975), futuras aplicações optam por outras metodologias como a evolução diferencial (DE) (ELIAS, 2023) ou até a Adaptação de Matriz de Covariância (*Covariance Matrix Adaptation* - CMA-ES) (PRÉTESEILLE *et al.*, 2025). Apesar do uso de metodologias de estado da arte para otimização numérico-computacional, o tempo despendido para obter-se um mecanismo completo reduzido pode ultrapassar dias, portanto este ainda é uma limitação do método.

Mesmo com uma complexidade computacional exigente para a etapa de criação, o ganho de eficiência computacional é extremamente benéfico, estimativas apontam um aumento de eficiência de entre 2 a 3 ordens de grandezas em tempo de execução, como demonstrado na Fig. 2.7, recuperando a estrutura da chama de forma qualitativa. A performance do método é dependente do combustível utilizado, até então o maior foco da metodologia foi a implementação para combustíveis baseados em hidrocarbonetos, com Elias (2023) estendendo o combustível para misturas complexas e Prétéseille *et al.* (2025) para combustível hidrogênio.

Figura 2.7: Comparação de metodologia detalhada (círculos), esquelética (linha verde) e virtual (linha vermelha) para combustível CRECKS em chama 1D, com tempo de execução de cada método.



Fonte: Adaptado de Elias (2023).

A metodologia matemática utilizada será descrita no capítulo de modelagem matemática do presente trabalho, já que serão utilizadas diretamente e explicitadas de acordo com os passos de sua criação. Este trabalho apresenta uma diferença importante em relação à abordagem original na resolução do sistema linear descrito no apêndice B de Cailler (2018). Diferente do método original, a implementação atual resolve esse sistema utilizando uma metodologia baseada em mínimos quadrados. Essa alteração foi feita com o objetivo de otimizar os coeficientes NASA7 e as massas específicas moleculares dos produtos da mistura de gases queimados. Outras diferenças se dão pelo uso de outros otimizadores e a implementação de variáveis de otimização extras, como a otimização dos parâmetros de transporte, que serão explicitadas mas não utilizadas, resguardando o objetivo primordial do trabalho para a simples implementação da modelagem do submecanismo poluente e comparação com a metodologia original.

2.4.1 Implementação e desenvolvimento no MFLab

Com o objetivo de viabilizar uma análise completa da caldeira com queima tangencial, tanto sua parte fluidodinâmica quanto seu acoplamento reativo e turbulento, foi designado um projeto de implementação da metodologia de cinética química virtual no laboratório MFLab, a ser utilizado em conjunto do programa MFSim, viabilizando o estudo de um combustível complexo em escala industrial. Elias (2023) demonstrou que o modelo de fato é possível de

ser implementado, pois os trabalhos originais foram desenvolvidos majoritariamente em um mesmo grupo de pesquisa, apesar disto o trabalho descreve em sua conclusão que ainda seria necessário sua implementação na modelagem acoplada do CFD, algo já implementado. Outras propostas futuras já atingidas são: utilizar a base mássica para criação de mecanismos virtuais, implementação de mecanismos satélites de CO e NO, utilização de outros algoritmos de otimização. Os últimos 2 pontos serão discutidos no presente trabalho.

A redução do virtual foi estendida para um combustível complexo, Elias (2023) demonstra por meio do combustível da caldeira que seu mecanismo cinético, a partir composição descrita na Tab. 2.1, pode ser simulado através de uma composição dos mecanismos detalhados: CRECK de Ranzi *et al.* (2014) com Bagheri *et al.* (2020) e Ranzi *et al.* (2015); outros 2 mecanismos de Glarborg *et al.* (2018) e de Ravikumar *et al.* (2016), sendo o novo mecanismo denominado de CRECKS. Em relação às metodologias de redução clássicas, o trabalho desenvolve o uso de DRGEP com análise de sensibilidade, demonstrando que mesmo com a redução do mecanismo, o seu valor final para número de espécies químicas e reações ainda deixa seu uso inviável, enquanto mecanismo globais não apresentam uma flexibilidade suficientemente boa para uso neste caso, sem uma comparação com metodologia de *flamelets*. A metodologia de redução escolhida para o combustível foi de fato a química virtual. Sua capacidade de reduzir massivamente o número de espécies e reações sem aumento de uso de RAM ou espaço em disco são pontos muito importantes para uma análise LES de escala industrial, possibilitando o uso destes recursos para a fluidodinâmica acoplada no CFD.

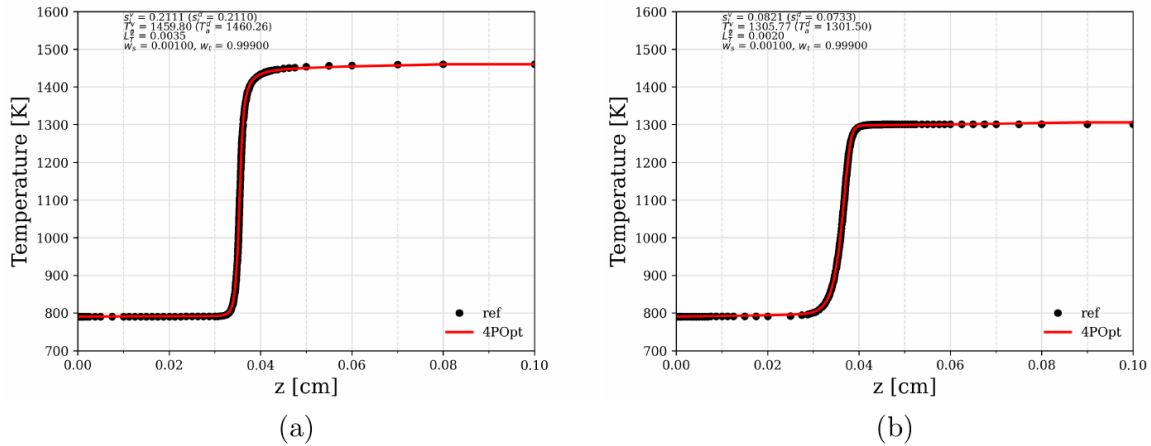
Tabela 2.1: Composição típica do gás resultante de queima parcial e do Gás Suplementar

Gás Resultante de Queima Parcial		Gás Suplementar	
Componente	Concentração (% molar)	Componente	Concentração (% molar)
CO ₂	10 - 20	CO	0 - 10
CO	0 - 10	N ₂	0 - 10
SO ₂	0 - 1	H ₂	10 - 20
H ₂ O	10 - 20	CH ₄	30 - 40
O ₂	0 - 1	C ₂ H ₆	10 - 20
NO	0,001 - 0,01	C ₂ H ₄	10 - 20
NH ₃	0,001 - 0,01	C ₃ H ₈	0 - 1
HCN	0,001 - 0,01	C ₃ H ₆	0 - 10
N ₂	60 - 70	C ₄ H ₁₀	0 - 1
Ar	0 - 1		

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o combustível e seu mecanismo detalhado definidos, uma redução de mecanismos é conduzida e o mecanismo reduzido virtual criado, a Fig. 2.8 representa a aplicação do mecanismo reduzido utilizando o código fonte do Cantera modificado pelo Python.

Figura 2.8: Evolução espacial da temperatura da chama pré-misturada 1D para a mistura do combustível da caldeira. Gases frescos a 790 K e 1 atm, com razão de equivalência $\phi = 1,00$ (a) e $\phi = 1,40$ (b).



Fonte: Elias (2023).

2.4.2 Extensão para predição de poluentes

Comprovada a eficiência do mecanismo reduzido por Elias (2023) através da Fig. 2.7, o próximo passo seria construção de seu submecanismo poluente. Essa separação de mecanismos em um denominado mecanismo combustível principal e seus submecanismos poluentes satélites é utilizada, Cailler (2018) explicita que isso modulariza o problema, com o mecanismo principal focando em análise termodinâmica e estrutura de chama com a maior performance possível, enquanto o submecanismo satélite foca em geração e predição de poluente como um passo de pós-processamento, portanto são arquivos YAML diferentes.

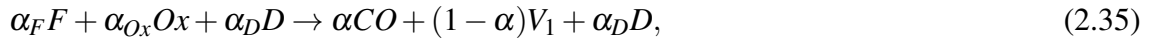
Ao definir um conjunto reduzido de reações e espécies químicas, tão quanto necessário para reprodução de propriedades de equilíbrio do mecanismo de referencia, um mecanismo é otimizado e seu mecanismo virtual principal descrito. A redução do número de espécies virtuais de produtos auxilia no aumento de performance de simulações CFD e no Cantera, mas ainda podendo causar erros de recuperação de propriedades em todas as condições de operação, visíveis no passo de otimização das chamas virtuais. Caso o mecanismo otimizado apresente todas as qualidades definidas no pré-projeto com acurácia suficiente, como perfil de temperatura e velocidade de chama (CAILLER, 2018), um submecanismo pode ser criado a partir de sua resposta.

A resolução da chama 1D virtual a partir de seu mecanismo de combustível principal popula os vetores que representam as variáveis das equações de balanço que a definem. A partir dessa premissa, Cailler (2018) aproveita este fato para isolar a equação de balanço das espécies, sendo utilizada para quantificar o consumo e a produção do poluente e suas espécies virtuais de forma desacoplada. As equações Eq. (2.34) e Eq. (2.37) apresentam as reações do combustível virtual principal e do satélite de CO, apesar das equações serem diretamente desacopladas,

as taxas irreversíveis e a estrutura de consumo dos reagentes são reutilizadas para o satélite. Algumas novas espécies virtuais são introduzidas (CO , V_1 , V_2) de forma a serem representativas das espécies que constituem a mistura, sendo a única relevante para a análise o CO virtual, o papel das demais é puramente matemático, atuando como graus de liberdade. Como o balanço de energia térmica já está resolvido, não é necessária adotar valores para os coeficientes NASA7 destas espécies, tanto quanto pode-se modelar suas massas molares como unitárias, em função da equação de massa também estar resolvida no desacoplamento.



$$\alpha_I I \rightarrow \sum_{k=1}^{N_p} \alpha_{P_k} P_k, \quad (2.34)$$



O objetivo primário do presente trabalho é a implementação completa desta modelagem de criação de submecanismo, a partir da otimização das variáveis de Arrhenius e dos coeficientes estequiométricos mássicos para o poluente CO . A reprodução da modelagem descrita por Cailler (2018) será apresentada no capítulo de modelagem matemática, posteriormente os resultados da aplicação desta modelagem.

Trabalhos como Maio *et al.* (2020) e Colmán *et al.* (2023) demonstram a flexibilidade da metodologia virtual, utilizando uma abordagem de otimização com comparação de chamas não pré-misturadas e pré-misturadas, respectivamente demonstrando a criação e uso de submecanismos poluentes baseados em NO_x e em fuligem. Para que a reprodução ou extensão das metodologias sejam possíveis no laboratório, uma análise dos algoritmos de otimização implementados, das variáveis livres e das funções objetivos dispostas será feita, tanto quanto um estudo de outras variáveis físicas da chama que definem a chama, possivelmente aumentando a consistência física do método. O presente trabalho só utilizará da comparação de chamas pré-misturadas.

2.5 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO E FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS

Otimizações numérico-computacionais são ferramentas amplamente utilizadas pela comunidade científica, de forma a resolver problemas de forma aproximada, quando uma solução analítica é inviável ou incomputável (DEB, 2005). Múltiplas abordagens foram desenvolvidas para uma gama de classes de problemas, desde métodos que utilizam da mímica de processos

de evolução biológica (HOLLAND, 1975), da comunicação entre seres vivos em bando (KENNEDY; EBERHART, 1995), de modelos matemáticos (STORN; PRICE, 1997), para exemplificar alguns.

Uma hierarquia de problemas podem ser postulados, através do número de variáveis, das equações que o governam, de problemas discretos ou contínuos, Rao (2009) descreve estes processos e as melhores ferramentas a serem utilizadas, majoritariamente para problemas de engenharia. A definição do problema de otimização é a etapa mais importante para sua resolução correta, a partir desta definição é possível elencar as ferramentas mais eficientes para solução do problema.

Bibliotecas *OpenSource* de amplo acesso trazem com si uma gama de ferramentas de otimização numérica, inúmeras são as bibliotecas disponíveis na comunidade. Com um número elevados de processo de otimização requeridos para a aplicação da redução virtual, o pacote PYMOO (BLANK; DEB, 2020) é utilizado para gerir este aspecto, acoplada de forma customizada com o solver termoquímico Cantera (GOODWIN *et al.*, 2025) de forma paralelizada com o pacote Ray (INC., 2023) através da linguagem de programação Python (ROSSUM; DRAKE, 2009).

Como descrito na seção 2.4, cada autor apresenta uma abordagem para os problemas de otimização, o fator em comum das análises é a do uso de metodologias de resolução mono-objetivas para otimização de dois parâmetros conflitantes de caráter não-linear. Apesar desta metodologia conseguir minimizar o erro associado, e de fato criar mecanismos reduzidos com sucesso, a metodologia deve ser estudada com maior cautela como anteriormente descrito.

2.5.1 Metodologias de otimização heurística

Estudos de metodologias clássicas de otimização, como programação linear (BERTSIMAS; TSITSIKLIS, 1997) e programação não-linear (BAZARAA; SHERALI; SHETTY, 2013), ou até metodologias baseadas em geometria ou problemas envolvendo valores inteiros (NOCEDAL; WRIGHT, 2006), são amplamente utilizados de maneira pontual, para os problemas o qual as ferramentas o melhor resolve. Denominados de métodos modernos por Rao (2009), descrevem metodologias meta-heurísticas de otimização, não baseadas somente em formalismo matemático, mas abrangem fenômenos que são comuns em várias áreas como biologia, física e comportamento de animais.

Algumas metodologias modernas de otimização serão apresentadas, com ênfase nas utilizadas nos trabalhos passados da metodologia de redução da química virtual. Uma nova classe de métodos de otimização será descrita, que foram desenvolvidas para atuar em problema multiobjetivos, os modelos NSGA (*Non-dominated Sorting Genetic Algorithm*) (DEB *et al.*, 2002; DEB; JAIN, 2014), propostos para uso no processo de otimização multiobjetivo da redução de mecanismo virtual.

2.5.1.1 Algoritmos genéticos

Algoritmos Genéticos (GA), do inglês *Genetic Algorithms*, constituem uma das classes mais consolidadas de métodos de otimização meta-heurística, inspirados nos princípios de seleção natural e evolução biológica, de forma análoga aos princípios explorados por Darwin. Em um algoritmo GA, uma população de soluções candidatas, ou indivíduos candidatos, é iterativamente alterada através de operadores de seleção, cruzamento e mutação. A cada geração, os indivíduos com melhor desempenho, definido pela função objetivo, têm maior probabilidade de serem selecionados para reprodução (cópia e cruzamento de variáveis), transmitindo suas características (valores de seus parâmetros atualizados) para a geração seguinte. O cruzamento permite a combinação de características de indivíduos distintos, enquanto a mutação introduz diversidade na população, evitando convergência prematura para ótimos locais. Os algoritmos baseados em evolução são particularmente adequados para problemas de otimização com espaços de busca de alta dimensionalidade, não-convexos e multimodais (RAO, 2009).

Em sua construção original, a função objetiva é descrita através de um único valor, caracterizando o modelo como mono-objetivo, mas ainda produzindo resultados satisfatórios como descritos por Cailler (2018), Maio (2020) e Colmán *et al.* (2022) de caráter multiobjetivo, utilizando um método de escalarização ou decomposição por soma ponderada dos objetivos (DEB, 2005).

2.5.1.2 Evolução diferencial

O algoritmo de Evolução Diferencial é uma técnica evolutiva baseada em população, proposta por Storn e Price (1997), que se distingue por sua simplicidade conceitual e eficiência computacional, ao trabalhar com vetores diretamente. No entanto, um operador da evolução deve ser especificado, a construção exata dos vetores é flexível: a escolha de qual indivíduo serve como base e o número de diferenças vetoriais utilizadas definem a estratégia de mutação específica, geralmente sendo especificada pelo usuário. Esse processo de mutação diferencial explora a estrutura do espaço de parâmetros de uma forma geométrica, permitindo ajustes adaptativos na amplitude das perturbações à medida que a população converge. Além do uso desse operador, uma etapa de cruzamento combina o vetor mutante com o indivíduo original, e uma etapa de seleção determina se o novo candidato substitui o indivíduo da geração anterior com base no valor da função objetivo definida (EIBEN; SMITH, 2015). Este algoritmo é também reconhecido pela sua alta taxa de convergência para mínimos globais, fator contribuinte para seu uso por Elias (2023).

2.5.1.3 Adaptação de matriz de covariância

O algoritmo CMA-ES (*Covariance Matrix Adaptation - Evolution Strategy*) é uma estratégia de estado da arte das metodologias evolutivas matriciais (THOMASER *et al.*, 2023), especialmente projetada para otimização contínua em espaços de alta dimensionalidade (HANSEN;

OSTERMEIER, 2001). Diferentemente do GA e do DE, o CMA-ES não opera diretamente sobre os indivíduos, mas ajusta iterativamente uma distribuição de probabilidade Gaussiana a partir da qual novos indivíduos são amostrados. A matriz de covariância dessa distribuição é adaptada ao longo das gerações, sendo atualizada com base na informação acumulada das direções de busca, permitindo que o algoritmo aprenda automaticamente a geometria do espaço de parâmetros e as correlações entre essas variáveis. Esse mecanismo de adaptação torna o CMA-ES particularmente robusto em problemas com superfícies de resposta fortemente não-lineares, mal-condicionadas ou com vales estreitos (*ridge functions*). A principal desvantagem do CMA-ES é seu custo computacional relativamente elevado por iteração, sendo mais indicado para problemas de otimização com funções objetivo custosas, por exemplo a resolução de um número elevado de chamadas por iteração. Recentemente Prétessille *et al.* (2025) utilizou a metodologia para otimização de chamadas OD em uma aplicação da redução virtual de cinética química.

2.5.1.4 Algoritmos genéticos multiobjetivo: NSGA-II e NSGA-III

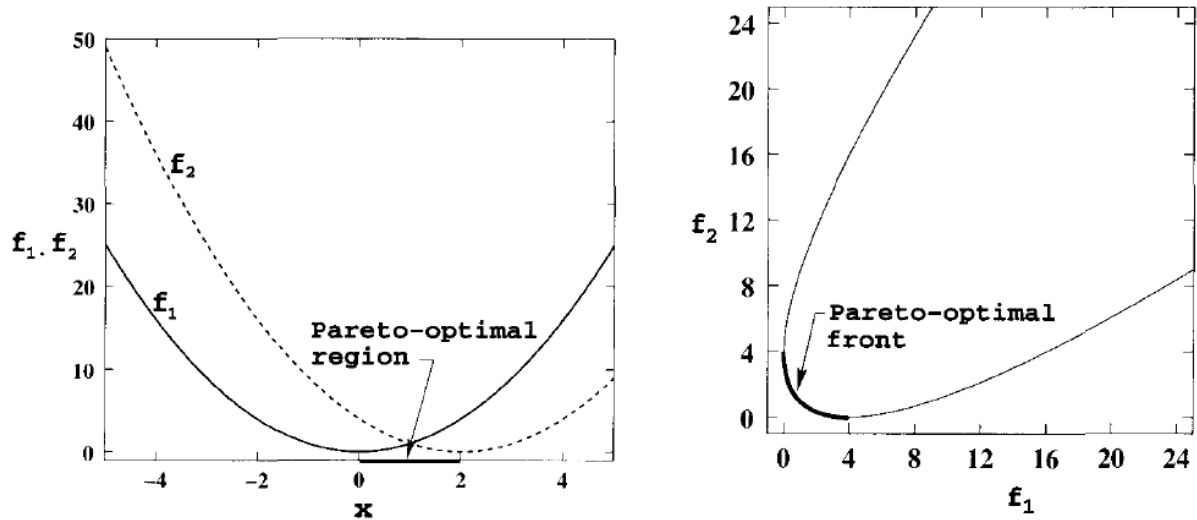
As otimizações dos parâmetros da espécie I presente nas etapas de criação do mecanismo virtual apresentam funções objetivas conflitantes, a função objetiva utilizada nesta etapa foi sempre mantida como sendo a minimização do perfil de temperatura e velocidade. Mas respostas físicas do modelo, como os perfis de c_p , ρ , h , ou outras propriedades, podem influenciar a resposta do sistema na análise multifísica do CFD. Alguns modelos, como os de troca de calor, utilizam modelos matemáticos baseados no c_p da mistura da célula, adicionando uma restrição extra da resposta. A adição de novas funções objetivas, necessárias para obter uma resposta ao decorrer da chama para uma propriedade física extra, eleva a dimensionalidade do problema resolvido. Utilizando a mesma metodologia de decomposição por soma ponderada das funções objetivas, reduz-se o problema para uma única dimensão, porém definem um espaço não-convexo no domínio da resposta, não garantindo que o mínimo global real possa ser atingido.

Para contornar o problema de dimensionalidade, é proposto o uso de metodologias de caráter multiobjetivos, pela evolução lógica de (CAILLER, 2018) para um modelo de algoritmos genéticos multiobjetivos: NSGA-II e NSGA-III (DEB *et al.*, 2002; DEB; JAIN, 2014). Que optam pela construção da frente de Pareto, representada pelo exemplo Fig. 2.9 do problema de Schaffer de dois objetivos (SCHAFER, 1984):

$$\text{SCH1} : \begin{cases} \text{Minimizar} & f_1(x) = x^2, \\ \text{Minimizar} & f_2(x) = (x - 2)^2, \end{cases} \quad (2.38)$$

que possui soluções Pareto-ótimas $x^* \in [0, 2]$ e o conjunto Pareto-ótimo é um conjunto convexo:

Figura 2.9: Representação gráfica do problema de Schaffer (SCH1). À esquerda: variação das funções objetivo no domínio de decisão, destacando a região de conflito. À direita: a Frente de Pareto correspondente no espaço dos objetivos.



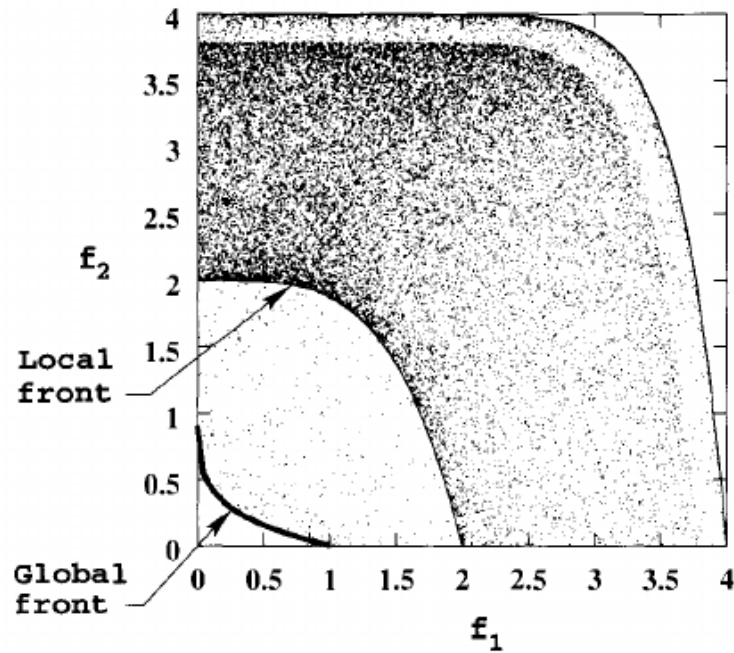
Fonte: Adaptado de Deb (2005)

$$f_2^* = (\sqrt{f_1^*} - 2)^2. \quad (2.39)$$

Para a construção da frente de Pareto ótima, o NSGA-II utiliza o operador de Distância de Aglomeração (*Crowding Distance*), que estima a densidade de soluções no espaço de objetivos e prioriza indivíduos situados em regiões menos povoadas. Em contrapartida, o NSGA-III é projetado para lidar com problemas de muitos objetivos (quatro ou mais), onde a métrica de distância de aglomeração perde eficácia pela esparsidade do espaço de alta dimensão. Para assegurar o espalhamento de maneira mais uniforme possível, o NSGA-III utiliza um conjunto predefinido de Direções de Referência, guiando o processo evolutivo para varrer todo o espaço de interesse multidimensional. Estas estratégias limitam a convergência em pontos de locais ótimos não-convexos no processo de varredura, a Fig. 2.10 apresenta a varredura de 40 mil pontos do problema descrito por (DEB, 2005) pela equação Eq. (2.40), que apresenta característica mista convexa e não-convexa, respectivamente para uma frente de mínimos locais e outra de mínimos globais.

$$\text{DEB : } \begin{cases} g(x_2) = \begin{cases} 4 - 3 \exp\left(-\left(\frac{x_2 - 0.2}{0.02}\right)^2\right), & \text{se } 0 \leq x_2 \leq 0.4, \\ 4 - 2 \exp\left(-\left(\frac{x_2 - 0.7}{0.2}\right)^2\right), & \text{se } 0.4 < x_2 \leq 1, \end{cases} \\ f_1(x_1) = 4x_1, \\ \alpha = 0,25 + 3,75 \frac{g(x_2) - g^{**}}{g^* - g^{**}}. \end{cases} \quad (2.40)$$

Figura 2.10: Distribuição das soluções no espaço de objetivos ilustrando a multimodalidade do problema. Nota-se a presença de uma frente Pareto-ótima local distinta da frente Pareto-ótima global, mesmo com 40000 valores de chute a frente ótima global ainda é pouco populada.



Fonte: Adaptado de Deb (2005).

Geometricamente, o método da decomposição por soma ponderada de 2 funções objetivo pode ser interpretado como a definição de uma família de retas paralelas, com inclinação dada por:

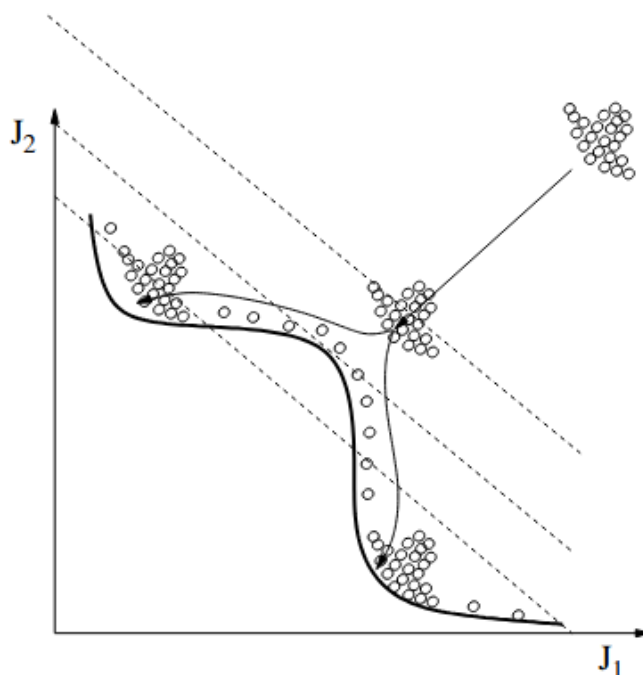
$$m = -\frac{w_1}{w_2}. \quad (2.41)$$

Caso a frente de Pareto seja conhecida, o ponto ótimo é obtido após deslocar uma reta com inclinação m através do vetor perpendicular $w = [w_1, w_2]$ em direção à origem. A solução ótima correspondente aos pesos escolhidos é o ponto onde essa reta tangencia a fronteira de Pareto pela primeira vez. Outras curvas de níveis podem ser utilizadas, definidas por uma

decomposição de Tchebycheff por exemplo.

Essa interpretação geométrica evidencia a limitação dos métodos de decomposição em frentes de Pareto não-convexas. Na Fig. 2.10, a varredura tangencia a frente local não-convexa e a escolhe, sendo matematicamente incapaz de tangenciar outros pontos devido a sua curvatura. Resultando na dificuldade do método da soma ponderada em identificar o mínimo global por métodos clássicos (DEB, 2005). Algoritmos genéticos possuem a capacidade de contornar este problema, como demonstrado pela Fig. 2.11, mesmo que de forma aleatória. Para problemas multiobjetivos e não-lineares, como o proposto pela redução virtual, regiões não-convexas multidimensionais e possivelmente desconexas, criam inúmeras barreiras para a otimização. Ao acoplar estas possibilidades com metodologias de busca por direções de referencia do NSGA-III, a resolução do problema é alterada para a aproximação da frente de Pareto, em que o usuário deve escolher o melhor indivíduo ao final da construção dessa frente, mesmo que utilizando a métrica original de soma ponderada.

Figura 2.11: Ilustração do fenômeno de especiação (simbolizada pelo grupo de $\circ$) e de formação de nichos (simbolizada pela distribuição uniforme na fronteira de Pareto) de uma população. Fronteira de Pareto ótima (linha preta).



Fonte: Martin (2005).

2.6 MFSIM

A presente estrutura de desenvolvimento computacional de CFD utilizada é o MFSim, um software desenvolvido pelo Laboratório de Mecânica dos Fluidos da Universidade Federal de Uberlândia, Brasil. Essa plataforma iniciou o seu desenvolvimento em meados de 2007

através da tese de Doutorado de VILLAR (2007), a qual vem continuamente sendo desenvolvido, atualmente com capacidades multifísicas. A plataforma permite aplicações de simulações 3D de problemas envolvendo, mas não só restrito a: Escoamentos turbulentos (VEDOVOTO; SERFATY; NETO, 2015; DAMASCENO; VEDOVOTO; SILVEIRA-NETO, 2015), interação fluido-estrutura (FSI) (NETO *et al.*, 2019; SOUZA *et al.*, 2022; STIVAL *et al.*, 2022), escoamentos multifásicos (PIVELLO *et al.*, 2014; BARBI *et al.*, 2018; PINHEIRO *et al.*, 2019; PINHEIRO *et al.*, 2021), escoamentos gás-sólido e gás-líquido (SANTOS, 2019), escoamentos reativos (DAMASCENO; SANTOS; VEDOVOTO, 2018; CASTRO *et al.*, 2021) e também apresenta modelagens do fechamento da turbulência com metodologias LES para escoamentos isotrópicos e anisotrópicos. Recentemente o código MFSim foi utilizado para a avaliação das operações de descarte de soluções hipersalinas, sendo essencial o uso das regulamentações ambientais locais para minimizar o impacto nos ecossistemas marinhos (MOTA; VEDOVOTTO; SILVEIRA-NETO, 2023).

O próximo objetivo é a completa simulação turbulenta e reativa 3D da caldeira, com intuito de reduzir a emissão de poluentes. Para que isso seja atingido, a redução do mecanismo cinético detalhado desenvolvido por Elias (2023) é necessária, principalmente em aumento de performance computacional.

2.7 FECHAMENTO DO CAPÍTULO

O presente capítulo serve como introdução à metodologias abordadas já no código de redução virtual e do MFSim, tanto quanto a introdução de novas ferramentas propostas para a redução virtual. Com o intuito de reduzir a complexidade das otimizações, novas metodologias para os passos de otimização são expostos, com sua aplicação matemática reservada para o próximo capítulo.

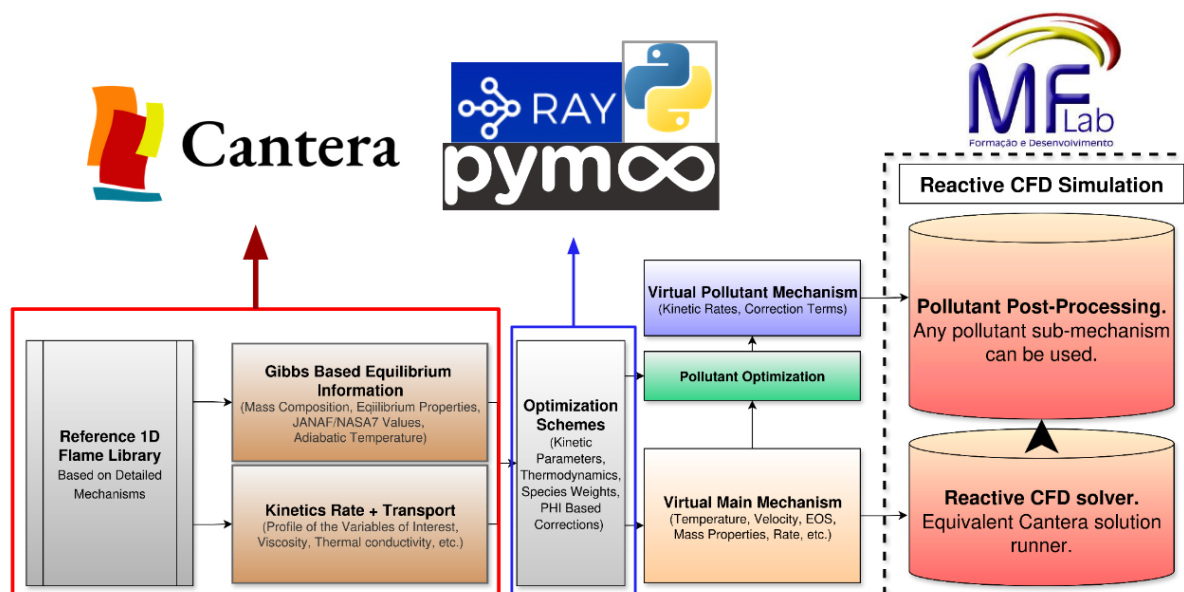
Em comparação às metodologias demonstradas originalmente por Cailler (2018), aprofundadas por Maio (2020), Colmán *et al.* (2022) e Préteseille *et al.* (2025), a atual implementação, e base da pesquisa atual, de Elias (2023), o contínuo desenvolvimento da metodologia será mais profundamente desenvolvido. Apesar do mesmo fato ser verdadeiro às demais metodologias de redução, o nível de robustez já presentes nela ainda não é presente no modelo virtual. Portanto um estudo mais fenomenológico, evidenciando lacunas de melhorias e possíveis pesquisas futuras será um objetivo paralelo de todas as partes deste trabalho. Na recente pesquisa Préteseille *et al.* (2025) apresenta a otimização da entalpia de formação da espécie intermediária, algo já possível de ser feito no atual código, tanto como a otimização da massa molecular desta espécie, apesar da dificuldade ainda presente na otimização multiobjetivo completa de todas estas propriedades concomitantemente.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA E NUMÉRICO-COMPUTACIONAL

A modelagem matemática e sua aplicação computacional através de ferramentas de programação, para que seja possível a reprodução da modelagem virtual, seu uso de forma a reduzir performance e obtenção de dados com acurácia suficiente para análises CFD serão explicadas, demonstradas e, de forma especulativa, discutidas brevemente neste capítulo. A metodologia de química virtual é recente, o trabalho primordial associado ao método é devido à Cailler *et al.* (2017), muitos detalhes de seu desenvolvimento e uso, tanto quanto de suas falhas metodológicas e possíveis limitações não foram suficientemente desenvolvidas devido ao seu pequeno nicho de uso, apesar disto o método apresenta um ganho de performance computacional muito benéfico às aplicações envolvendo escoamentos reativos CFD.

O fluxograma descrito pela Fig. 3.1 exemplifica as etapas associadas à criação do mecanismo cinético virtual, tanto quanto o seu uso de forma segregada entre o modelo de combustível principal e de submecanismos dos poluentes, exemplificando as etapas de uso dentro do MFSim no MFLab.

Figura 3.1: Fluxograma explicativo dos módulos que compõem a metodologia computacional do trabalho.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma breve descrição da modelagem de chamas 1D computacionais e suas formulações matemáticas serão definidas e exploradas, logo após será exposto a modelagem acerca do modelo virtual, suas equações e taxas de reação, a definição de propriedades intensivas, de transporte e ademais ferramentas existentes no código, em correspondência à metodologia original

e opções adicionais. Definido todas as propriedades, será exposta as otimizações necessárias para o fechamento do modelo, para o combustível principal e o mecanismo satélite, de forma a replicar o limite inteiro de flamabilidade descrito pelo usuário. Por fim, uma discussão acerca das metodologias de otimização será feita, tanto quanto o uso de forma correta dessas metodologias aplicadas ao problema de chama 1D, solucionada através da metodologia prescrita nos pacotes utilizados, com modificações que auxiliam as dificuldades que possam ser encontradas na otimização multiobjetivo e multivariável contendo múltiplas ordens de grandeza no domínio de busca, necessitando poder computacional excepcional.

3.1 EQUAÇÃO DE CHAMA LIVRE PRÉ-MISTURADA 1D: MODELO COMPUTACIONAL

Através do código Cantera, define-se a aplicação do modelo de chama livre 1D que, utilizando a metodologia descrita por Kee, Coltrin e Glarborg (2017). Através da simplificação das equações descritas na seção 2.1.3.3, em sua forma sem termos temporais, é regido pelo seguinte conjunto de equações diferenciais e algébricas:

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial z} = 0, \quad (3.1)$$

$$\rho c_p u \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \sum_k j_k \frac{\partial h_k}{\partial z} - \sum_k h_k W_k \dot{\omega}_k, \quad (3.2)$$

$$\rho u \frac{\partial Y_k}{\partial z} = - \frac{\partial j_k}{\partial z} + W_k \dot{\omega}_k, \quad (3.3)$$

nestas equações, u descreve a velocidade axial e z é a coordenada espacial na direção de propagação da chama. As demais variáveis termodinâmicas e de transporte definem o estado da mistura, onde ρ é a densidade, P é a pressão do sistema, T a temperatura, $\bar{W}$ a massa média molecular e R_u a constante universal dos gases. As propriedades energéticas e de transporte incluem o calor específico à pressão constante c_p e a condutividade térmica λ . Por fim, as espécies químicas são caracterizadas pela fração mássica Y_k , entalpia específica h_k , massa molar W_k , fluxo difusivo mássico j_k e pela taxa de produção molar $\dot{\omega}_k$ devido às reações.

Para o fechamento do sistema, o fluxo difusivo mássico j_k é calculado utilizando a formulação *mixture-averaged*. Neste modelo, o fluxo é aproximado pela Lei de Fick combinada com um termo de correção para garantir a conservação de massa:

$$j_k^* = -\rho \frac{W_k}{\bar{W}} D'_{km} \frac{\partial X_k}{\partial z}, \quad (3.4)$$

$$j_k = j_k^* - Y_k \sum_i j_i^*, \quad (3.5)$$

onde j_k^* representa o fluxo difusivo aproximado (sem a correção), calculado com base na massa molar média da mistura $\bar{W}$, no coeficiente de difusão da espécie k na mistura D'_{km} e na fração molar X_k . O termo $\sum_i j_i^*$ atua como uma correção necessária para assegurar que a soma líquida dos fluxos difusivos seja nula ($\sum j_k = 0$).

Estas equações serão utilizadas tanto para o material de referência, utilizando para o virtual a hipótese de *Unity Lewis* ou número de Lewis unitário para todas as espécies químicas, ao invés do modelo de fechamento de *mixture-averaged*. A equação de estado é baseada na simplificação de gases ideais.

3.1.1 Modelagem do transporte

Como a metodologia de química virtual é feita através de espécies químicas manufaturadas, desenvolver a modelagem da difusão mássica preferencial de cada um dos seus elementos virtuais é uma tarefa intuitiva, muito menos explorada pela literatura, portanto a utilização da modelagem da difusão através do modelo de Lewis Unitário é quase que necessário para etapa atual de desenvolvimento. Essa limitação reduz os graus de liberdade associado a difusão preferencial, auxiliando a criação do modelo por etapas, limitando a discussão de implementação de modelos de difusão preferencial para trabalhos futuros.

3.1.2 Modelo de Lewis unitário

O pacote utilizado do Cantera apresenta uma opção de transporte denominada de Lewis Unitário, mas na sua forma padrão, a simplificação feita é somente a relacionada à condutividade térmica, o termo de viscosidade utiliza a fórmula de Wilke, o qual é substituído por uma simples lei de potência:

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^\beta. \quad (3.6)$$

Nesta expressão, o expoente β otimizado de forma a recuperar a viscosidade média do gás fresco e do gás queimado. Esta variável é otimizada juntamente com a variável λ , já que a condutividade térmica foi modelada assumindo-se um Número de Prandtl constante (Pr_0). Esta abordagem é amplamente aceita para escoamentos gasosos, uma vez que a teoria cinética prevê

que a difusividade de momento e a difusividade térmica apresentam dependência similar em relação à temperatura. Dessa forma, acopla-se o cálculo da condutividade térmica diretamente à viscosidade dinâmica (μ) e ao calor específico, garantindo consistência termodinâmica com menor custo computacional do que o uso de polinômios independentes para cada propriedade, conforme a equação a baixo.

$$\lambda = \frac{\mu c_p}{Pr_0}. \quad (3.7)$$

Portanto, define-se um número de Prandtl e recupera-se a condutividade térmica baseado nele, a definição deste valor, e a otimização da lei de potência será descrita em outra seção.

A hipótese de número de Lewis unitário ($Le = 1$) assume que a difusão de calor e a difusão de massa ocorrem na mesma escala. Matematicamente, isso implica que a difusividade térmica (α) é igual à difusividade mássica (D), eliminando a necessidade de calcular os complexos coeficientes de difusão multicomponentes (D_{km}). Sob esta hipótese, o coeficiente de difusão efetivo torna-se dependente apenas da condutividade térmica (λ) e do calor específico (c_p) da mistura, seguindo a equação:

$$Le = \frac{\alpha}{D} = \frac{\lambda}{\rho c_p D} = 1 \implies \rho D = \frac{\lambda}{c_p}. \quad (3.8)$$

Consequentemente, o fluxo difusivo mássico j_k , anteriormente dependente das interações moleculares individuais, passa a ser definido a partir da equação abaixo.

$$j_k = -\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial Y_k}{\partial z}. \quad (3.9)$$

Substituindo esta definição nas equações de balanço, o sistema final para conservação de espécies e energia na formulação mássica assume as equações a seguir.

$$\rho u \frac{\partial Y_k}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu}{Pr_0} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) + W_k \dot{\omega}_k, \quad (3.10)$$

$$\rho c_p u \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu c_p}{Pr_0} \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \sum_k \left(\frac{\mu}{Pr_0} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right) \frac{\partial h_k}{\partial z} - \sum_k h_k W_k \dot{\omega}_k. \quad (3.11)$$

Desta forma, o transporte de todas as espécies virtuais fica atrelado unicamente às propriedades térmicas macroscópicas da mistura, garantindo robustez numérica e consistência física sem a necessidade de parametrização arbitrária de coeficientes de transporte para espécies fictí-

cias.

3.1.3 Condições de contorno

Para solucionar o sistema de equações diferenciais da chama livre unidimensional, é necessário definir as condições de contorno de fluxo nas fronteiras do domínio físico, ou seja, na entrada (z_{in}), onde há fluxo dos reagentes e na saída (z_{out}), onde há fluxo dos produtos.

Na fronteira de entrada, as condições são especificadas para a temperatura e para o fluxo de massa das espécies. Diferente de uma simples fixação de valores, o Cantera resolve um balanço de fluxo para garantir a conservação da massa, considerando tanto o transporte advectivo quanto o difusivo. Para a temperatura, impõe-se um valor fixo correspondente à temperatura da mistura de reagentes:

$$T(z_{in}) = T_0, \quad (3.12)$$

já para as espécies químicas, o fluxo total de massa de cada espécie k que entra no domínio ($\dot{m}Y_{k,0}$) deve ser igual à soma do fluxo transportado por convecção e pelo fluxo difusivo na fronteira. A equação de balanço na entrada é dada por:

$$\dot{m}Y_{k,0} - j_k(z_{in}) - \rho(z_{in})u(z_{in})Y_k(z_{in}) = 0, \quad (3.13)$$

em que $\dot{m}$ é a taxa de fluxo mássico total ($\text{kg/m}^2\text{s}$) e $Y_{k,0}$ refere-se à fração mássica da espécie k na mistura fresca. Fixando os valores possíveis das variáveis efetivamente resolvidas na fronteira do domínio, especificamente a fração mássica local $Y_k(z_{in})$ e o fluxo difusivo $j_k(z_{in})$.

Vale notar que, para uma chama livre 1D, a taxa de fluxo mássico $\dot{m}$ (e consequentemente a velocidade da chama laminar) é uma incógnita do problema (um autovalor). Para resolver isso, o solver fixa a temperatura em um ponto interno do domínio para ancorar a chama e determinar o fluxo mássico $\dot{m}$ iterativamente.

Na fronteira de saída ($z = z_{out}$), assume-se que as reações atingiram o equilíbrio e os gradientes são nulos (condição de Neumann):

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z_{out}} = 0, \quad \left. \frac{\partial Y_k}{\partial z} \right|_{z_{out}} = 0. \quad (3.14)$$

3.1.4 Condições de contorno com hipótese de Lewis unitário

Ao adotar a hipótese de número de Lewis unitário ($Le = 1$), a definição do termo difusivo j_k na equação de balanço da entrada é alterada. Como visto anteriormente, sob esta hipótese, o fluxo difusivo depende apenas da condutividade térmica e do calor específico da mistura, de

forma igualitária a todos as espécies na mistura.

Substituindo a definição de Unity Lewis ($j_k = -\frac{\lambda}{c_p} \frac{\partial Y_k}{\partial z}$) na equação de balanço da entrada, obtemos a condição de contorno modificada:

$$\dot{m}Y_{k,0} + \left(\frac{\mu}{Pr_0} \frac{\partial Y_k}{\partial z} \Big|_{z_{in}} \right) - \rho(z_{in})u(z_{in})Y_k(z_{in}) = 0. \quad (3.15)$$

Esta formulação simplifica a resolução numérica na fronteira, pois elimina a dependência dos coeficientes de difusão multicomponentes (D_{km}) ou da mistura, atrelando o fluxo de entrada das espécies virtuais ou reais puramente às propriedades térmicas (λ, c_p) e ao campo de velocidade calculado.

3.2 MODELAGEM DAS ESPÉCIES VIRTUAIS

Para explicitar de forma completa a criação do mecanismo definido como Virtual, usaremos as seguintes denominação. O Combustível é representado por F, o Oxidante é Ox, o Diluente D, o Intermediário I e os produtos são enumerados, como P_k , nomenclatura adotada da escrita inglesa.

O usuário define antes de utilizar o código o número de produtos, esse número deve ser escolhido com base nas etapas de verificação, caso os resultados não sejam condizentes, o primeiro passo é investigar se há número de produtos suficiente para que todas as propriedades sejam recuperadas, para o Metano (CH_4) 4 espécies são empregadas, mas um número menor pode ser estudado para mais ainda reduzir o custo computacional. Combustíveis mais complexos tendem a necessitar de um número maior de produtos.

3.2.1 Reações virtuais

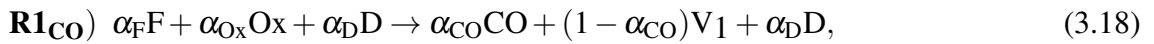
O mecanismo virtual proposto por Cailler *et al.* (2017) é descrito através das duas reações:



Esse é o mecanismo a ser implementado, reações **R1** e **R2**, utilizando o formato de *YAML* (*Yet Another Markup Language*), formato padrão utilizado pelo Cantera. A particularidade deste mecanismo é o uso de coeficientes estequiométricos mássicos (α), em contraponto aos coefici-

entes estequiométricos molares (v). Para que seja possível sua utilização, uma estruturação é definida para que seja intercambiável com outros pacotes, e até com o pacote CHEMKIN. Esta estruturação não será definida no presente trabalho, as implementações são descritas extensivamente por Elias (2023) e Cailler (2018), é recomendado a leitura do site do Cantera para a criação de tal arquivo. Para entendimento do texto, é suficiente que o arquivo contenha a seção de espécies químicas, com sua composição em átomos, os dados termodinâmicos, ou seja, o polinômio JANAF associado à molécula e seu range de temperatura para o uso do polinômio. Após a seção de espécies, a seção de reações é definida, com possibilidade de uso de diversas leis de taxa, mas com o enfoque atual em leis baseadas em formulação de Arrhenius com ordens não estequiométricas.

Para a criação do modelo de monóxido de carbono (CO), Cailler *et al.* (2017) propôs o uso de 3 reações, de forma a capturar as distintas respostas da formação de CO em uma chama de hidrocarbonetos, as reações são:



Nota-se a peculiaridade de $\mathbf{R1}_{CO}$ ser composta inicialmente pela mesma estrutura de $\mathbf{R1}$, isso é feito para que o mecanismo do satélite de CO seja acoplado a uma simulação CFD sem a necessidade de resolver novamente a física, mas sim para ser utilizada como um pós-processamento de baixo custo. Ao se resolver a simulação original, praticamente todas as variáveis de interesse já foram resolvidas, portanto, só restaria o cálculo da equação de conservação Eq. (3.3) das espécies químicas, mais especificamente, sua taxa e sua derivada espacial das espécies. A omissão de α , nas equações Eq. (3.19) e Eq. (3.20), representa a conversão unitária, ou total da espécie química.

Este modelo descreve três importantes fenômenos na produção de poluente CO em chamas pré-misturadas (WARNATZ; MAAS; DIBBLE, 2006), a Eq. (3.18) a formação rápida de CO através da oxidação do combustível baseado em carbono, a Eq. (3.19) modela a formação lenta de CO para misturas ricas de combustível, enquanto a Eq. (3.20) busca capturar o processo de recombinação lenta presente na região de pós-chama. A métrica utilizada no desenvolvimento do mecanismo para definir os limites de flamabilidade do combustível virtual é a razão de equivalência (ϕ):

$$\phi = \left(\frac{Y_F}{Y_O} \right) / \left(\frac{Y_F}{Y_O} \right)_{st} = s \left(\frac{Y_F}{Y_O} \right) \Big|_{inlet}, \quad (3.21)$$

em que as variáveis Y_F e Y_O denotam as frações de massa do combustível (*fuel*) e do oxidante (*oxidizer*), respectivamente. O termo com subscrito, $(Y_F/Y_O)_{st}$, indica a proporção exata entre esses reagentes em condição estequiométrica. Por fim, s é uma constante de proporcionalidade que representa o inverso dessa razão estequiométrica, simplificando a notação matemática.

Os valores de α_F e α_{Ox} são definidos a partir do consumo estequiométrico mássico em $\phi = 1$, para um combustível baseado em CH_4 , estes valores são iguais a $\alpha_F = 0,2$ e $\alpha_{Ox} = 0,8$.

Para que seja feito a discretização do sistema, um número de pontos dessa faixa é definido (N_ϕ), isso corresponde aos pontos discretos dentro de um limite de flamabilidade definido pelo usuário. Os pontos $N_{\phi=min}$ e $N_{\phi=max}$ são utilizados para a extrapolação do pontos fora desse limite, caso a condição da chama seja menor ou maior que o definido, truncando os valores mínimos ou máximos de ϕ , sendo isso um ponto importante ao se modelar o sistema químico virtual e sua utilização no CFD.

3.2.2 Propriedades intensivas virtuais

A modelagem termodinâmica de cada espécie, a parametrização da evolução da capacidade calorífica molar, da entalpia molar e da entropia molar padrão é realizada através dos polinômios JANAF (NASA7) (CHASE *et al.*, 1985). As propriedades molares são calculadas pelas equações Eq. (2.7), Eq. (2.8) e Eq. (2.9). Para facilidade de manuseio, são convertidas para suas contrapartes mássicas (c_p, h, s) através da divisão pela massa molecular da espécie (W_k):

$$c_p = \frac{\bar{c}_p}{W_k}, \quad (3.22)$$

$$h = \frac{\bar{h}}{W_k}, \quad (3.23)$$

$$s = \frac{\bar{s}}{W_k}. \quad (3.24)$$

Note que para a entropia, o polinômio fornece o valor no estado padrão ($P_{ref} = 1 \text{ atm}$). A entropia local final $s(T, P)$ requer a correção pela pressão local:

$$s(T, P) = s^0(T) - r_k \ln \left(\frac{P}{P_{ref}} \right), \quad (3.25)$$

onde

$$r_k = \frac{R_u}{W_k}, \quad (3.26)$$

é a constante do gás específica.

Nestas equações, os coeficientes $\bar{a}_0$ até $\bar{a}_4$ são responsáveis pelo ajuste da curva do calor específico ($\bar{c}_p$) em função da temperatura. Como a entalpia ($\bar{h}$) e a entropia ($\bar{s}$) são propriedades derivadas termodinamicamente de duas integrais utilizando o polinômio $\bar{c}_p$ da Eq. (2.7), esses mesmos coeficientes reaparecem nas equações Eq. (2.8) e Eq. (2.9), apenas divididos pelos denominadores resultantes da integração polinomial. A nomenclatura utilizada é a de uma barra acima da propriedade representando base molar, enquanto a falta da barra representa em base mássica.

Os dois últimos coeficientes atuam como constantes de integração: o termo $\bar{a}_5$ ajusta a entalpia de formação (o conteúdo energético químico intrínseco da espécie na temperatura de referência), enquanto o termo $\bar{a}_6$ define a entropia de referência no estado padrão. A constante universal dos gases R_u e a temperatura são utilizados para adimensionalizar essas propriedades.

A simplificação utilizada para a modelagem da química virtual é a de que as espécies químicas participarão somente de reações irreversíveis, eliminando a necessidade do cálculo de $\bar{a}_6$. Préteseille *et al.* (2025) demonstrou a possibilidade do uso destes coeficientes calculados para a utilização de equações reversíveis da modelagem do virtual em um PSR (*Perfectly Stirred Reactor*), as quais utilizam a energia livre de Gibbs associada à constante de equilíbrio das reações reversíveis. No presente trabalho a utilização de equações reversíveis na modelagem dos satélites não será feita através deste cálculo, mas sim através de manipulações algébricas.

A relação para determinação de $\bar{a}_5$ de uma espécie qualquer pode ser isolada da Eq. (2.13), resultando em:

$$\bar{a}_5 = \frac{\Delta \bar{h}_f^0(T_{ref})}{R} - T_{ref} \left(\bar{a}_0 + \frac{\bar{a}_1}{2} T_{ref} + \frac{\bar{a}_2}{3} T_{ref}^2 + \frac{\bar{a}_3}{4} T_{ref}^3 + \frac{\bar{a}_4}{5} T_{ref}^4 \right). \quad (3.27)$$

Para obter as propriedades médias da mistura gasosa em função das frações de massa (Y_k) das N_k espécies envolvidas, utiliza-se a seguinte relação de ponderação linear:

$$\Psi_{mix} = \sum_{k=1}^{N_k} Y_k \cdot \psi_k, \quad (3.28)$$

em que Ψ_{mix} representa a propriedade média da mistura (como entalpia ou capacidade calorífica específica) e ψ_k representa a propriedade específica da k -ésima espécie.

Para o cálculo das propriedades médias de mistura em um ponto da chama, onde sabe-se a composição mássica, têm-se:

$$h = \sum_{k=1}^{N_k} Y_k h_k, \quad (3.29)$$

$$c_p = \sum_{k=1}^{N_k} Y_k c_{p,k}. \quad (3.30)$$

Nestas expressões, os termos h_k e $c_{p,k}$ são, respectivamente, a entalpia específica mássica e o calor específico mássico da espécie individual, calculados através dos polinômios NASA7 apresentados anteriormente.

Caso seja necessário obter o valor total da propriedade no ponto, é necessário multiplicar sua propriedade média de mistura pela massa total m que a compõe, recuperando a propriedade extensiva, como descrito na equação abaixo.

$$H = m \sum_{k=1}^{N_k} Y_k h_k, \quad (3.31)$$

$$C_p = m \sum_{k=1}^{N_k} Y_k c_{p,k}. \quad (3.32)$$

A composição de um reator feito por substâncias virtuais, deverá ser constituído pelas partes descritas no método. Sendo assim a composição virtual é definida como:

$$\{\text{VIRT}\} = \mathcal{A} + \mathcal{B} = \{\text{F, Ox, D}\} + \{\text{I, P}_k\},$$

em que esta separação é feita de forma a evidenciar as propriedades conhecidas $\mathcal{A}$ e as propriedades desconhecidas do modelo $\mathcal{B}$. Como a composição do combustível é conhecida, seja ela uma mistura ou uma única espécie, o oxidante é usualmente o oxigênio molecular (O_2) e o diluente o nitrogênio molecular (N_2), para combustão utilizando do ar atmosférico, estas espécies químicas são definidas pelas propriedades de seu equivalente do mecanismo de referência.

As propriedades químicas da referencia, denominada de mecanismo detalhado original, é descrita pela variável com superescrito d e sua contraparte virtual pelo superescrito v . Portanto, para atribuir as propriedades do conjunto das espécies $\mathcal{A}$, utiliza-se a igualdade:

$$\psi_{\mathcal{A}}^v = \psi_{\mathcal{A}}^d \Big|_{\mathcal{A} = \{\text{F, Ox, D}\}}. \quad (3.33)$$

A formulação dos coeficientes do polinômio NASA7 é linear, pode-se individualmente dividir cada coeficiente pela massa molecular de sua espécie química, sendo possível atribuir seu valor diretamente em base mássica para cada coeficiente $\bar{a}_m$ do seu polinômio, de cada

espécie k presente em $\mathcal{A}$, demonstrado pela igualdade:

$$a_{m,k}^v = \frac{\bar{a}_{m,k}^d}{W_k} \quad \left| \quad k \in \mathcal{A}, \mathcal{A} = \{\text{F}, \text{Ox}, \text{D}\}. \right. \quad (3.34)$$

Com esta definição, o próximo passo é o de definir os valores das propriedades intensivas dos produtos e do intermediário virtuais. A espécie intermediária é utilizada para modelar a faixa de reação na frente de chama, portanto no limite do equilíbrio químico sua fração mássica deverá ser nula, permitindo que os produtos sejam calculados diretamente, definindo então as equações:

$$\Psi^d = \sum_{k=1}^{N^d} \psi_k^d Y_k^d, \quad (3.35)$$

$$\Psi^v = \sum_{k \in \mathcal{A}} \psi_k^v Y_k^v + \psi_1^v Y_1^v + \sum_{k=1}^{N_p^v} \psi_k^v Y_k^v. \quad (3.36)$$

Uma igualdade entre estas propriedades médias para uma condição de operação qualquer pode ser descrita como:

$$\Psi^d|_{op}^\phi = \Psi^v|_{op}^\phi. \quad (3.37)$$

Utilizando este tipo de formalismo, a Eq. (3.34) é matematicamente definida, quando a condição de operação da Eq. (3.37) for a da entrada da chama, dos gases frescos em sua razão de equivalência. Já para os gases em equilíbrio, a equação expandida segue:

$$\left(\sum_{k=1}^{N^d} \psi_k^d Y_k^d \right) \Big|_{eq} = \left(\sum_{k \in \mathcal{A}} \psi_k^v Y_k^v + \underbrace{\psi_1^v Y_1^v}_{\approx \text{Zero}} + \sum_{k=1}^{N_p^v} \psi_k^v Y_{P_k}^v \right) \Big|_{eq}, \quad (3.38)$$

representando a igualdade necessária entre as propriedades termodinâmicas entre os modelos detalhado e virtual, para a condição de operação de equilíbrio, ou de gases queimados, para uma razão de equivalência. De forma geral, essa igualdade deverá ser verdadeira para todas as razões de equivalência anteriormente definidas para o modelo virtual, portanto a definição da função objetivo do modelo de química virtual para suas propriedades termodinâmicas específicas se dá por:

$$\sum_{\phi=\phi_{min}}^{\phi_{max}} \left[\left(\sum_{k=1}^{N^d} \psi_k^d Y_k^d \right) - \left(\sum_{k \in \mathcal{A}} \psi_k^v Y_k^v + \sum_{k=1}^{N_p^v} \psi_k^v Y_{P_k}^v \right) \right] \Big|_{eq}^{\phi} = 0. \quad (3.39)$$

A equação descreve que, para todos os ϕ discretizados pelo usuário, os gases em seu estado de equilíbrio (gases queimados) devem possuir a mesma quantidade específica (h, c_p) entre sua contraparte detalhada e sua contraparte virtual, já que a mistura detalhada é conhecida, o lado esquerda da equação é um dado do problema, enquanto a propriedade da mistura virtual da parcela $\mathcal{A}$ pode ser calculada e será demonstrado o como, deve-se então otimizar, ou resolver a parte de mistura referente aos produtos virtuais, a única incógnita do problema para cada condição. Em tese, caso fosse possível definir com total precisão as parcelas de $\mathcal{A}$ e $\mathcal{B}$ em cada ponto da chama, isto seria o suficiente para solucionar o problema como um todo, mas neste ponto do desenvolvimento não se dispõe de nenhuma informação sobre as suas taxas e frações mássicas, tanto quanto como elas evoluem.

3.2.2.1 Propriedades termodinâmicas virtuais

Substituindo a Eq. (3.33) na Eq. (3.39), e utilizando o resultado do balanço estequiométrica de consumo do combustível a parcela a ser solucionada do virtual pode ser escrita de uma forma mais direta:

$$\sum_{\phi=\phi_{min}}^{\phi_{max}} \left[\left(\sum_{k=1}^{N^d} \psi_k^d Y_k^d - \sum_{k \in \mathcal{A}} \psi_k^d Y_k^v \right) - \sum_{k=1}^{N_p^v} \psi_k^v Y_{P_k}^v \right] \Big|_{eq}^{\phi} = 0. \quad (3.40)$$

Para viabilizar a solução numérica desta igualdade, é necessário isolar a contribuição específica dos produtos virtuais. Define-se então o termo conhecido da termodinâmica σ_m , que representa o valor alvo que a mistura de produtos virtuais deve atingir para satisfazer o balanço termodinâmico por unidade de massa de produtos gerados. Para cada coeficiente m do polinômio NASA7 e para cada condição de equivalência ϕ , este termo alvo é calculado por

$$\sigma_m^{\phi} = \frac{\left(\sum_{k=1}^{N^d} a_{m,k}^d Y_k^d - \sum_{k \in \mathcal{A}} a_{m,k}^d Y_k^v \right)}{Y_{P|eq}^v}, \quad (3.41)$$

$$Y_{P|eq}^v = 1 - \sum_{k \in \mathcal{A}} Y_k^v, \quad (3.42)$$

onde $a_{m,k}$ representa o m -ésimo coeficiente termodinâmico, essa descrição com os coeficientes

do polinômio NASA7 explícitos reduz em uma única equação todas as propriedades termodinâmicas (c_p, h, s) permitindo que no futuro seja adicionado a modelagem dos termos de entropia sem modificação da estruturação matemática até então. A Eq. (3.42) define o termo Y_P^ϕ como a fração mássica total dos produtos dada uma razão de equilíbrio, utilizando do fato de que a soma das frações mássicas serem a própria unidade.

A composição individual de cada espécie de produto virtual P_k é parametrizada pelos coeficientes de distribuição α_k^ϕ . Estes coeficientes determinam a parcela da fração mássica total de produtos, $Y_{P_k}^\phi$ (obtida em Eq. (3.42)), que corresponde a cada espécie específica k na condição ϕ . A relação é definida por:

$$Y_{P_k}^\phi(\phi) = \alpha_k^\phi \cdot Y_P^\phi \quad \text{sujeito a} \quad \sum_{k=1}^{N_P^\nu} \alpha_k^\phi = 1. \quad (3.43)$$

Após substituir as equações Eq. (3.41) e Eq. (3.43) na função objetivo original Eq. (3.39), o problema de otimização pode ser reescrito na forma de um sistema bilinear para os coeficientes termodinâmicos desconhecidos dos produtos virtuais (a_{m,P_k}^ν) e a distribuição mássica dos produtos virtuais (α_k^ϕ):

$$\sum_{k=1}^{N_P^\nu} a_{m,P_k}^\nu \cdot \alpha_k^\phi = \sigma_m^\phi. \quad (3.44)$$

A Eq. (3.44) revela a natureza bilinear do problema proposto: tanto os coeficientes termodinâmicos dos produtos virtuais (a_{m,P_k}^ν) quanto a sua distribuição de massa ao longo das razões de equivalência (α_k^ϕ) são incógnitas, mas o valor alvo (σ_m) já é conhecido, pois foi definido em uma etapa anterior. Para solucionar este sistema acoplado, utiliza-se a metodologia de Mínimos Quadrados Alternados (*Alternating Least Squares* - ALS).

O algoritmo opera de forma iterativa em duas etapas principais até a convergência:

1. **Passo A (Cálculo dos Coeficientes):** Fixam-se os valores de α_k^ϕ e resolve-se o sistema linear para encontrar os coeficientes ótimos a_{m,P_k}^ν , aplicando restrições físicas (limites inferiores e superiores baseados nos coeficientes detalhados, definido pelo usuário) através de um solver de Mínimos Quadrados com Restrições de Limites (Bounded-Variable Least Squares - BVLS).
2. **Passo B (Cálculo das Composições):** Fixam-se os coeficientes a_{m,P_k}^ν obtidos no passo anterior e resolve-se para as frações α_k^ϕ em cada ponto ϕ , projetando a solução no simplex unitário para garantir que $0 < \alpha_k < 1$ e que a soma seja unitária.

Originalmente a solução desta etapa, seguindo a metodologia original de Cailler (2018), era feita através de uma otimização usando algoritmo genético a partir das mesmas restrições,

esta nova metodologia preza o aumento de performance da etapa e a possibilidade de quantificar o erro associado aos valores encontrados.

Maio (2020) menciona ser possível de ser feito na modelagem virtual, ele demonstra que a construção de seu modelo, que modela o efeito do defeito de entalpia para modelagem de efeitos não-adiabático entre a chama e o queimador, é feito através da inversão do sistema algébrico de equações associado ao sistema da Eq. (3.44), mas somente para o passo B do processo descrito para a atual aplicação proposta.

3.2.2.2 Definição da massa molecular das espécies virtuais

Com a definição dos valores de α_k e dos coeficientes do polinômio NASA7 a_{m,P_k}^v de cada produto virtual, para que seja possível a reprodução das propriedades extensivas da mistura, ainda é necessário definir a massa molecular de cada produto virtual, a fim de replicar a termodinâmica correta e a massa total presente nas condições de operação, têm-se a seguinte atribuição para a constante específica dos gases das espécies químicas:

$$r^v|_{op} = r^d|_{op} \Rightarrow \sum_{k=1}^{N_s^v} r_k^v Y_k^v|_{op} = \sum_{k=1}^{N_s^d} r_k^d Y_k^d|_{op}. \quad (3.45)$$

Uma nova função objetivo é então desenvolvida, a massa molecular das espécies definidas por $\mathcal{A}$ é recuperada pelo uso da Eq. (3.34) ao substituir o coeficiente termodinâmico pela igualdade da Eq. (3.45). Para os gases queimados utiliza-se a mesma metodologia necessária para a Eq. (3.44), substituindo a informação dos coeficientes $a_{m,k}$ pela constante específica dos gases ($r_{k,m}$), definido pela equação abaixo.

$$\sigma_r^\phi = \frac{\left(\sum_{k=1}^{N_s^d} r_{m,k}^d Y_k^d - \sum_{k \in \mathcal{A}} r_{m,k}^d Y_k^v \right)}{Y_P|_{eq}^\phi}. \quad (3.46)$$

Permitindo então que um novo problema linear seja proposto:

$$\sum_{k=1}^{N_p^v} r_{P_k}^v \cdot \alpha_k^\phi = \sigma_r^\phi, \quad (3.47)$$

de forma análoga à Eq. (3.44). Como é resolvida pela metodologia de ALS, caso tenha um número de produtos virtuais suficiente para todas as condições, o vetor referente aos valores de α_k são reutilizados para solucionar a Eq. (3.47), reduzindo o problema bilinear, para uma única regressão linear através de mínimos quadrados, reutilizando o passo A do ALS de forma simplificada.

3.2.2.3 Constante de equilíbrio do satélite virtual: termodinâmica

Para obtenção das constantes de equilíbrio, que serão utilizadas para criação do modelo cinético do submecanismo satélite, mais especificamente a equação **R4**, pode-se utilizar uma modelagem baseada na energia livre de Gibbs acoplada a lei de ação das massas para calcular a taxa inversa da reação reversível, porém esse acoplamento fica incerto, já que os produtos virtuais não recuperam nenhuma espécie poluente diretamente, como o CO, isso faz com que seja necessário um modelo de simplificação desta quantidade.

A simplificação original do problema, descrita por Cailler *et al.* (2017) e Maio *et al.* (2020), propõe que as espécies satélites não contenham propriedades termodinâmicas, de forma simplificada, os coeficientes NASA7 são definidos como nulos, para diferenciar espécies químicas do modelo de combustível principal e do submecanismo satélite. A solução desta simplificação será demonstrada no próximo capítulo, mas qualitativamente os resultados apresentam a mesma tendência dos demonstrados pelos trabalhos originais.

3.2.3 Propriedades de transporte virtuais

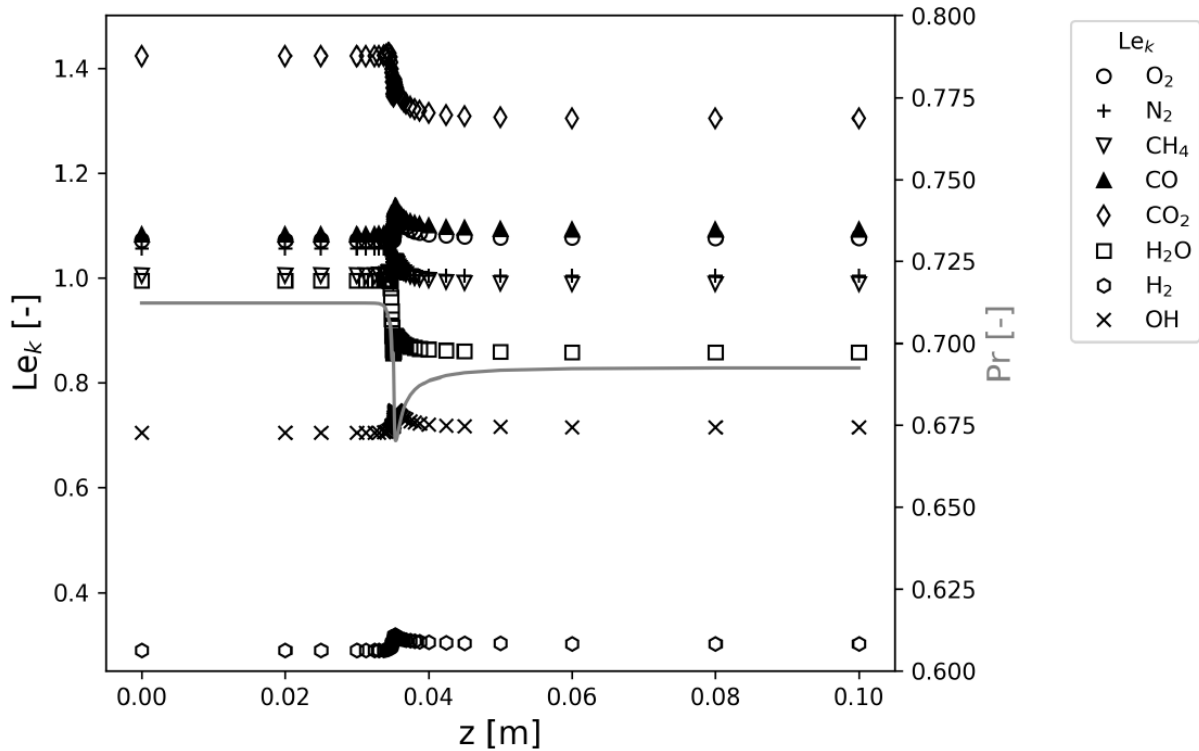
As espécies virtuais, por serem construções matemáticas, não possuem um análogo físico direto que permita a determinação clássica dos parâmetros de transporte do potencial de Lennard-Jones (LENNARD-JONES, 1924). Como esses parâmetros (diâmetro de colisão e profundidade do poço de potencial por exemplo) derivam de propriedades atômicas e estruturais reais, a modelagem da química virtual necessita de um modelo para definir o transporte. Por esse motivo, a modelagem das propriedades de transporte térmico e mássico adota a abordagem simplificada de Elias (2023), assumindo número de Lewis unitário, número de Prandtl constante e uma lei de potência para o cálculo da viscosidade dinâmica.

Pela dificuldade de se interpretar qual espécie possui maior capacidade de difundir no meio e, portanto, definir um valor de número de Lewis para as espécies de produtos virtuais, a modelagem de Lewis unitário é comum nas metodologias de mecanismos simplificados em combustão numérica acoplada a CFD (FILLO *et al.*, 2018).

Para modelagem de combustão de gases baseado em meio ar atmosférico (DJORDJIĆ *et al.*, 2021), o número de Prandtl da mistura é próximo de 0,7, mas cada regime de combustão apresenta leves diferenças desse valor, principalmente baseado em sua composição de mistura como demonstrado na Fig. 3.2. A metodologia original do modelo virtual descreve o uso do valor de Prandtl constante e igual ao valor dos gases de queima como a Eq. (3.7), na modelagem atual, este valor é otimizado em conjunto à definição do valor da lei de potência que define a viscosidade, através da Eq. (3.6).

Esta modelagem baseada em número de Lewis unitário é suficiente para recuperar as propriedades médias ao decorrer da chama 1D. A investigação e implementação de modelos com Lewis constante (não-unitário) poderá ser realizada em trabalhos futuros, principalmente para modelagem de chamas virtuais baseadas em hidrogênio ou amônia, devido ao fato de fenô-

Figura 3.2: Comparação de valores de Lewis (símbolos) para espécies químicas em chama estequiométrica de CH_4 e de número de Prandtl da mistura (linha cinza).



Fonte: Adaptado de (ELIAS, 2023).

menos de difusão preferencial presente nestes combustível serem mais expressivos (KATTA; GOSS; ROQUEMORE, 1993), mas para a atual modelagem será definida o uso do modelo simplificador.

A otimização destas variáveis definem uma otimização multi-objetivo, já que elas possuem objetivos conflitantes, pois a condutividade térmica depende da viscosidade dinâmica. Portanto, a otimização desta etapa é feita utilizando 3 objetivos, a recuperação do valor de viscosidade do gás queimado e os valores de condutividade térmica de gases frescos e queimados, para toda a faixa de flamabilidade definida, o melhor conjunto de valores de Pr_0 e β são tabulados e utilizados nas equações Eq. (3.7) e Eq. (3.6), respectivamente, definindo as principais variáveis de transporte da mistura.

3.2.4 Massa molecular e entalpia de formação da espécie intermediária

O desenvolvimento da massa molecular e da entalpia de formação da espécie intermediária é dividido em dois possíveis caminhos, dependendo da configuração utilizada pelo usuário. Para a massa molecular, uma média entre valores dos produtos virtuais nos gases queimados pode ser atribuída à espécie intermediária, antes das rotinas de otimização, ou o valor de massa média molecular pode ser otimizado em conjunto a essas rotinas. De forma análoga, a entalpia de formação pode ser tabulada a partir dos produtos virtuais anterior às otimizações, ou este

valor pode ser otimizado em conjunto, se portando como uma variável de otimização extra.

3.2.4.1 Metodologia original

Através da revisão bibliográfica da metodologia virtual, em nenhuma das pesquisas encontradas existe a modelagem desta etapa, apesar disto, o grupo de pesquisa que desenvolveu o trabalho de Colmán *et al.* (2023) apresenta uma página no site *GitHub*¹, a qual apresenta alguns arquivos e variáveis não presente nos trabalhos da metodologia virtual, em especial a tabulação referente à massa molecular da especie intermediária e como ela é calculada.

Infere-se com os valores encontrados da tabulação que a massa molecular é calculado através de uma operação de média harmônica ponderada, de forma a obter a massa molecular do intermediário (W_I) entre os valores médios de massa molecular dos produtos virtuais nos gases queimados:

$$W_I^\phi = \left(\sum_{k=1}^{N_p^v} \frac{\alpha_k^\phi}{W_k} \right)^{-1}, \quad (3.48)$$

já a entalpia de formação da espécie intermediária é correlacionada direta e unicamente com o último coeficiente (a_5) NASA7, a sua definição nos trabalhos originais é feita com o principal propósito de recuperar o fenômeno de superadiabaticidade, traduzido direto do inglês do trabalho de (LIU *et al.*, 2002) na zona de reação, este efeito visto em experimentos físicos e medidas dita que a combustão pode gerar uma região na frente de chama em que a temperatura medida supera a temperatura adiabática de equilíbrio da mistura. Originalmente (CAILLER *et al.*, 2017) exprime que o valor de razão de equivalência iguais ou maiores que $\phi_{T_{ad+}} \geq 1,4$ separa o regime que mais é afetado por este fenômeno, portanto o coeficiente a_{5I} é calculado, através da Eq. (3.27), com o valor da entalpia de formação da parcela de produtos no início deste limite.

Esta definição implica em uma separação única e definitiva para reações endotérmicas ou exotérmicas da reação **R2**, em que somente razões superiores a $\phi_{T_{ad+}}$ teriam a possibilidade de gerar valores superiores à temperatura adiabática na zona de reação.

3.2.4.2 Metodologia de otimização

Com o objetivo de pesquisar o impacto da variabilidade da massa molecular da especie intermediaria, foi proposto a otimização deste valor juntamente à otimização dos parâmetros cinéticos de taxa da chama 1D virtual. A metodologia atual utiliza coeficientes estequiométricos mássicos, portanto a massa molecular se torna um parâmetro livre para esta etapa, não alterando a massa total do sistema:

¹Link do repositório GitHub. Disponível em: <https://github.com/acuoci/laminarSMOKE>. Acesso em: 10 jan. 2026.

$$m_I = n_I W_I = cte. \quad (3.49)$$

A equação demonstra que para uma massa de espécie intermediária no sistema m_I , o número de mols n_I será inversamente proporcional à massa molecular da espécie intermediária, dessa forma busca-se definir 2 valores pela otimização de W_I e suas taxas.

Como as propriedades intensivas da chama dependem da quantidade mássica da espécie química da mistura para a resposta do sistema, espera-se otimizar estas propriedades juntamente com a cinética, de forma que a cinética dita a quantidade mássica de intermediário presente em cada ponto da chama, e as propriedades intensivas otimizadas recuperam corretamente os perfis das propriedades físicas na frente de chama, baseado em sua composição mássica.

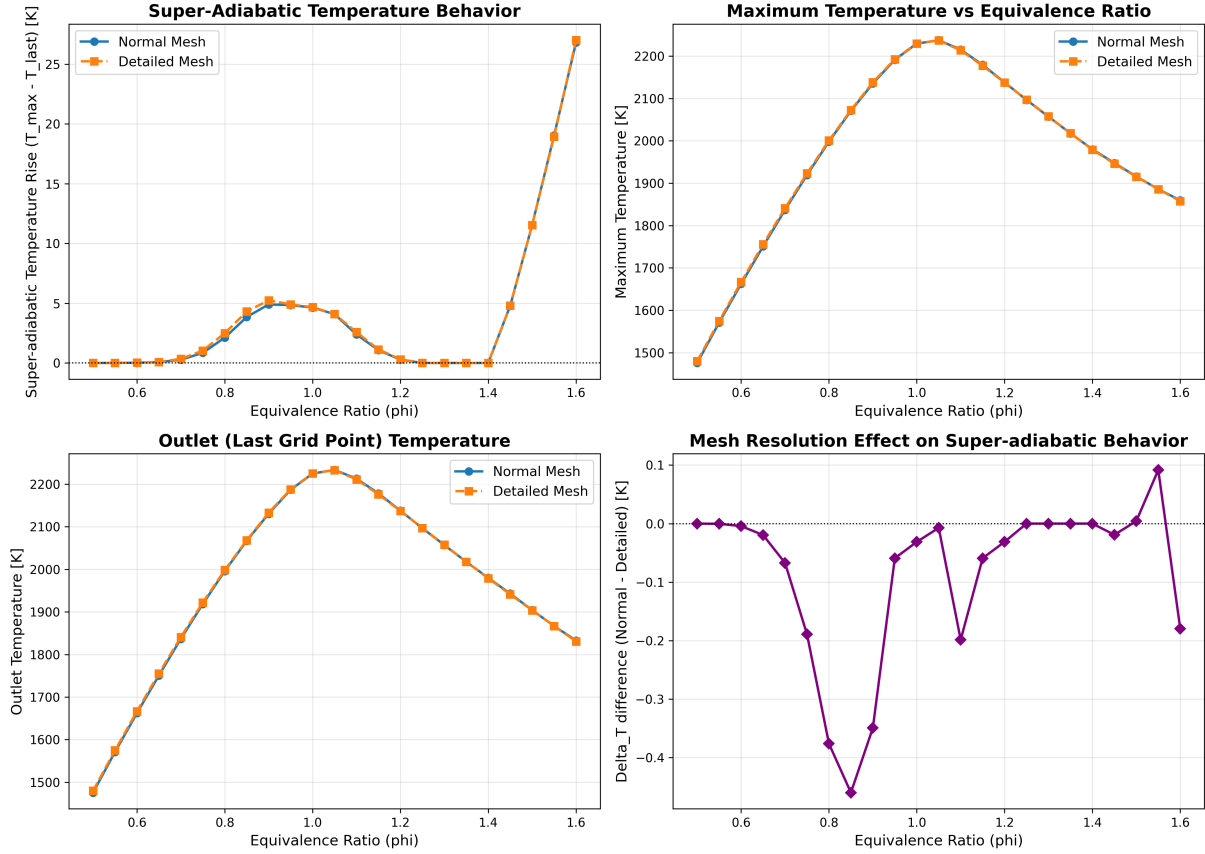
A seção 3.2.4.1 demonstra como originalmente foi proposta a modelagem do coeficiente a_{5I} , a entalpia de formação, do intermediário por Cailler (2018), e que a escolha se dá ao efeito de superadiabaticidade da chama. A Fig. 3.3 demonstra que esse efeito de fato é mais proeminente para uma chama baseada em CH_4 para um $\phi > 1,4$, mas o efeito também existe em outras faixas de razão estequiométrica, no caso do CH_4 essa faixa extra está ao redor de $\phi \approx 1,0$, o que gera uma quebra da definição original baseada em um único valor. Apesar deste fato, como o intermediário é simplificado para ser uma única espécie química, uma concessão deverá ser feita para sua escolha, optando por melhor reproduzir esse fenômeno em alguma dessas faixas.

Existem algumas possíveis soluções para melhor captura deste fenômeno, uma delas é a otimização do valor da entalpia de formação em conjunto à cinética, explorando possíveis correções atreladas a cinética acoplada a termodinâmica, enquanto outra opção mais especulativa seria a de tabulação da entalpia de formação baseada no ϕ local, seja isso por uma definição como feita pela pesquisa original, ou pela inserção de uma nova função de correção, atrelada diretamente ao valor de a_{5I} , de maneira análoga as funções de correção já presente no mecanismo. A primeira solução é uma configuração já presente no código para uso.

3.3 CINÉTICA QUÍMICA VIRTUAL: TAXAS

A modelagem de cinética escolhida, atrelada ao modelo de gases ideais, com pressão no reator constante, na modelagem atual igual à $P_o = 1 \text{ atm}$, não é introduzido nenhuma modelagem de entropia, portanto não se utiliza taxas baseadas em energia livre de Gibbs ou de pressão variável. Conclui-se que a utilização de uma taxa baseada em equação de Arrhenius modificada Eq. (2.1) com termos de ordem não-estequiométricos Eq. (2.2) é o suficiente para otimização de parâmetros cinéticos, limitando o número de graus de liberdade para redução de complexidade da otimização multi-variável e não contendo termos ligados a Pressão ou Densidade de forma direta como uma taxa baseada em decaimento (LINDEMANN *et al.*, 1922), mas modelada somente a partir Temperatura e os parâmetros Pre-exponenciais, de energia de ativação e de potências das concentrações. A constante é calculada a partir da equação modificada de

Figura 3.3: Efeito de superadiabaticidade em uma malha refinada (laranja) e grossa (azul) em função de sua razão de equivalência. A imagem inferior direita demonstra as diferenças entre as malhas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Arrhenius, utilizada diretamente pela, em que R_f representa as taxas de reação direta do modelo virtual na seção 3.2.1. A taxa líquida se dá pela equação abaixo, podendo ser utilizada em qualquer uma das formas das igualdades:

$$\dot{\omega}_k = \sum_{j=1}^M \dot{\omega}_{k,j} = \sum_{j=1}^M \alpha_{k,j} R_j = W_k \sum_{j=1}^M \nu_{k,j} R_j, \quad (3.50)$$

Nela, $\dot{\omega}_k$ é a taxa de produção líquida de massa da espécie k , M é o número total de reações no mecanismo, $\nu_{k,j}$ é o coeficiente estequiométrico molar da espécie k na reação j , sendo $\alpha_{k,j}$ o coeficiente estequiométrico mássico, e R_j é a taxa de progresso da reação j .

A taxa representada pela Eq. (3.50), na forma de coeficiente estequiométrico mássico α , é um dos objetivos da otimização, já que os valores numéricos das ordens (WESTBROOK; DRYER, 1981), dos pre-exponenciais e das energias de ativação são todas variáveis da otimização, portanto o conjunto otimizado delas recuperará as propriedades da chama que baseiam-se na taxa líquida quando corretamente otimizadas. Todas as taxas das reações definidas no mo-

delo são irreversíveis, portanto não há necessidade de cálculo da constante de equilíbrio neste processo.

O termo α_{CO} será otimizado somente em análise de combustível muito rico em oxigênio, sendo especificado como unitário para outras condições, limitando a ativação da reação R4 somente em $\phi > 1,4$, adotando a convenção utilizada por Cailler (2018).

A partir da modelagem virtual, os α_k serão baseados nos coeficientes estequiométricos molares, como descrito na seção 3.2.1, obtendo as seguintes taxas para combustíveis baseados em hidrocarbonetos:

$$q_1 = A_1 f_1(\phi) \exp\left(\frac{-Ea_1}{R_u T}\right) [F]^{F_1} [Ox]^{F_2}, \quad (3.51)$$

$$q_2 = A_2 \exp\left(\frac{-Ea_2}{R_u T}\right) [I]^{F_3} f_2(\phi), \quad (3.52)$$

$$q_3 = A_3 f_3(\phi) \exp\left(\frac{-Ea_3}{R_u T}\right) [F]^{F_4} [V_1]^{F_5}, \quad (3.53)$$

$$q_4 = A_4 f_4(\phi) \exp\left(\frac{-Ea_4}{R_u T}\right) \left([CO]^{F_6} [V_2]^{F_7} - \frac{[CO]^{F_8} [V_2]^{F_9}}{K_c(\phi)} \right). \quad (3.54)$$

De forma que F_n sejam as ordens das concentrações, f_n os fatores de correção, K_c a constante de equilíbrio da reação **R4**. Os fatores de correção e a constante de equilíbrio são tabuladas conforme o valor da razão de equivalência da chama, em aplicações CFD este seria a razão de equivalência calculada na célula das malha no cálculo do passo reativo. Cailler (2018) explicita que a utilização das funções de correção apresentam uma dependência funcional do valor do pre-exponencial com a razão de equivalência, de forma análoga ao exposto no trabalho de Linan e Williams (1993), a razão de equivalência é uma propriedade química que se mantém constante ao decorrer da chama, demonstrando grande robustez para tabulação.

A estrutura da Eq. (3.20) não pode ser implementada diretamente na sua forma reversível em um *YAML* Cantera, em função da não modelagem de efeitos baseados em entropia do sistema virtual, portanto é necessário separar em 2 equações equivalentes irreversíveis, as quais podem ser conectadas através da modelagem correta da constante de equilíbrio, ou equivalente análise através de modelagem de tanto os pré exponenciais, energias de ativação e ordens das equações equivalentes:

$$q_{4f} = A_4 f_4(\phi) \exp\left(\frac{-E_{a,4}}{R_u T}\right) ([CO]^{F_6} [V_2]^{F_7}), \quad (3.55)$$

$$q_{4r} = A_4 f_4(\phi) \exp\left(\frac{-E_{a,4}}{R_u T}\right) \left(\frac{[CO]^{F_8} [V_2]^{F_9}}{K_c(\phi)}\right). \quad (3.56)$$

A modelagem dos termos segue a mesma metodologia do combustível principal, sendo a única diferença a introdução do termo da constante de equilíbrio pela equação Eq. (3.57). A constante é definida pelo uso da razão entre as concentrações das espécies químicas no equilíbrio de uma reação, a qual é modificada para o formalismo virtual:

$$K_c(\phi) = \frac{[V_2]}{[CO]^v} \Big|_{eq}^{\phi} = \frac{[B]^d - [CO]^d}{[CO]^d} \Big|_{eq}^{\phi}. \quad (3.57)$$

Para que possa ser definido esta contante K_c , o submecanismo satélite virtual matem a propriedade do somatório das frações mássicas serem iguais a unidade, a Eq. (3.20) é modelada de uma forma análoga à reação Eq. (3.17), com a fração mássica de V_1 tendendo a ser nula na composição dos gases queimados em equilíbrio. A partir desta suposição, a concentração de V_2 no equilíbrio é recuperada por:

$$Y_{V_2}^v|_{eq}^{\phi} = 1 - \left(\sum_{k \in \mathcal{A}} Y_k^v + Y_{CO}^d \right) \Big|_{eq}^{\phi}. \quad (3.58)$$

Utilizando o valor de fração mássica do CO do mecanismo detalhado e as frações mássicas do conjunto $\mathcal{A}$ ou $\mathcal{B}$, que recuperam o mesmo valor, a constante de equilíbrio pode ser calculada e, portanto, pré-tabulada para a otimização do submecanismo. Uma forma de interpretar o calculo desta constante é: A razão entre a concentração do conjunto dos produtos reais não contendo o CO, sobre a concentração de CO.

Ao utilizar esta metodologia da constante de equilíbrio, a cinética prevê com que a taxa atinja $\mathbf{R5}|_{eq} = 0$ neste equilíbrio, portanto os termos no parenteses da direita de Eq. (3.55) e Eq. (3.56) deverão somar a zero ao aproximar do equilíbrio, para que isso ocorra, duas equações extras deverão ser definidas para os expoentes das ordens, demonstrados pelo sistema de equações abaixo.

$$\begin{cases} F_6 - F_8 = 1, \\ F_7 - F_9 = -1. \end{cases} \quad (3.59)$$

O detalhamento dessa atribuição está descrita em mais detalhes nos trabalhos de Cailler (2018) e Elias (2023).

3.4 OTIMIZAÇÃO DAS CHAMAS 1D LIVRES

Com a metodologia da química virtual definida, antes de seu uso em simulações CFD ou em algum software de química computacional, existem alguns parâmetros que não são modelados, o desenvolvimento atual da metodologia requer uma otimização multivariável e multiobjetivo para que seja definido estes parâmetros não modelados do mecanismo. Esta seção entrará em detalhes de como se é feita essa otimização atualmente, quais parâmetros devem ser otimizados necessariamente, quais parâmetros podem ser otimizados de forma acoplada ao desenvolvimento original e quais são as propriedades mais importantes para que a chama seja caracterizada corretamente para seu uso em simulações CFD, tanto quanto as possíveis opções de criação já implementadas no código.

3.4.1 Parâmetros de otimização virtual

A metodologia do virtual utiliza a propriedade de taxas mássicas baseadas nas frações mássicas como descrito na seção 3.2.1, podendo ser estendidas para uma análise puramente molar. As equações da chama livre 1D demonstradas na seção 3.1 apresentam fenômenos extremamente não-lineares, uma otimização individual de cada ϕ da faixa de flamabilidade terá respostas muito discrepantes uma a uma, portanto, a fim de evitar essa dificuldade no tabe-lamento dos parâmetros virtuais do mecanismo, Cailler (2018) define uma modelagem com passos sucessivo para a otimização de todos estes parâmetros. Esta seção definirá estes passos para o combustível principal e para os submecanismos satélites.

3.4.1.1 Otimização do intervalo de flamabilidade

A chama exemplo deste trabalho é baseada no combustível simples de metano, com os limites de razão de equivalência presente no intervalo $\phi = [0,5; 1,6]$, a qual apresenta uma variação da temperatura adiabática de chama de valores entre $1500\text{ K} \sim 2200\text{ K}$. A solução mais intuitiva para se otimizar as variáveis necessárias para reconstrução do mecanismo seria o da otimização individual de cada valor de ϕ , mas como será explicitado nos próximos capítulos, o processo de otimização pode apresentar respostas muito diferentes para uma pequena mudança na condição de operação, podendo inviabilizar o uso de tabulação. Para superar esta limitação Cailler *et al.* (2017) propôs o uso de uma otimização composta de 3 condições de operação

concomitantes.

Essa proposta aumenta em média 3 vezes o tempo computacional requerido para cada iteração se as chamadas necessitarem de tempo computacional parecido, já que o início da simulação não necessariamente escala linearmente com a quantidade de chamadas presentes. Em contraponto, há uma redução no domínio de busca da função objetivo, pois a diferença de sensibilidade das respostas das variáveis, em condições de ϕ distintos, limita as respostas positivas do conjunto de variáveis otimizadas, em outras palavras, ao forçar o otimizador achar a melhor resposta para 3 condições distintas, o intervalo de flamabilidade como um todo é melhor reproduzido.

Para que a cinética dessas 3 chamadas sejam corretamente capturadas, as variáveis mínimas da otimização são: Os coeficientes NASA7 do intermediário, os parâmetros pré-exponenciais, energia de ativação e ordens das concentrações das reações **R1** e **R2** tanto quanto os fatores de correção das chamadas ricas e pobres, de forma finalizar a modelagem das seções 3.2 e 3.3. Estas variáveis são descritas na Tab. 3.1:

Tabela 3.1: Parâmetros do Combustível Principal Virtual: 3 Chamadas

Parâmetro
$a_{0I}, a_{1I}, a_{2I}, a_{3I}, a_{4I}$
A_1, A_2
$E_{a,1}, E_{a,2}$
F_1, F_2, F_3
Chama Rica em oxigênio: $f_1(\phi_{low}), f_2(\phi_{low})$
Chama Pobre em oxigênio: $f_1(\phi_{high}), f_2(\phi_{high})$

Fonte: Elaborado pelo autor.

de forma a obter a melhor resposta média para um regime com 3 pontos de razão de equivalência. Como a resposta de diversos combustíveis possa ser diferente, baseada em sua faixa de flamabilidade, não há uma maneira direta e única de definição dos valores de ϕ_{low} e ϕ_{high} , em geral opta pelo uso de $\phi_{central} = 1,0$, mas essa atribuição pode ser discutida, pois a maior temperatura adiabática do limite de flamabilidade não necessariamente se dá nessa condição, podendo ocasionar dificuldades ou artefatos numéricos indesejáveis quando se otimiza o ϕ com a maior temperatura adiabática. A fim de continuar a investigação da química virtual, novos parâmetros foram adicionados ao código, representados pela Tab. 3.2, a fim de viabilizar uma plataforma de pesquisa especializada para a metodologia virtual.

Como discutido na seção 3.2.4.2 o parâmetro a_{5I} da entalpia de formação pode ser otimizado, caso não tenha uma correlação direta para um determinado combustível, tanto quanto a tabulação da massa molecular da espécie intermediária. Isso viabiliza uma melhor captura da queda da massa média molecular da mistura na frente de chama pela oxidação de hidrocarbonetos de cadeia longa, resultando na formação de produtos de menor massa molecular, causando uma redução da massa molecular da mistura na zona de reação (TURNS, 2011), por

Tabela 3.2: Parâmetros do Combustível Principal Virtual

Parâmetro
a_{5I}
β_1, β_2
$MW_I(\phi)$ (3 valores)

Fonte: Elaborado pelo autor.

fim, como um parâmetro extra de modelagem da cinética da chama, os valores β de **R1** e **R2** na metodologia original são zerado, mas o seu uso como variável de otimização já é possível no código.

Com expectativas de uso para combustíveis cada vez mais complexos ou até não baseados somente em hidrocarbonetos, como hidrogênio, amônia ou uma mistura complexa de combustíveis, a possibilidade de exploração de mais variáveis abre caminho para uma melhor captura das propriedades de interesse do combustível utilizado.

3.4.1.2 Otimização ponto a ponto

Após a otimização de 3 chamas, é necessário fazer a otimização individual dos demais ϕ restantes não otimizados, a resposta média da faixa de flamabilidade já foi definida pela etapa anterior, mas o comportamento das funções de correção precisa ainda ser definido com maior resolução. Denominada de ponto a ponto ou PBP (*Point by Point*), um conjunto de otimizações é feito para definir variáveis da metodologia virtual, a tabela 3.3 apresenta as variáveis.

Tabela 3.3: Parâmetros do Combustível Principal Virtual: PBP

Parâmetro
$f_1(\phi_{PBP}), f_2(\phi_{PBP})$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Cada um das razões de equivalência restantes são individualmente otimizadas, reutilizando os valores dos coeficiente NASA7 da espécie intermediária e os demais valores do mecanismo otimizado para cinética do range de flamabilidade, modificando somente a função de correção de cada ponto. As otimizações PBP apresentam uma certa tendência nos valores de resposta, mas essa tendência depende diretamente do mecanismo otimizado das 3 chamas.

As funções de correção encontradas apresentam a melhor resposta baseada em uma métrica de erro de um mínimo local, que existe somente para a razão de equivalência atual do PBP, a partir da resposta das 3 chamas, gerando oscilações não monotônicas quando comparada com os vizinhos, gerando uma variação quase que aleatória na faixa de ϕ . Para evitar que essas flutuações criem ruído numérico ou instabilidades de alta frequência no solver CFD, aplica-se uma suavização na curva final. Essa suavização é feita através de uma interpolação linear entre os pontos discretos otimizados, com extrapolação para valores de ϕ que excedam os limites do

intervalo calculado, usando o truncamento para os limites superiores ou inferiores.

3.4.1.3 Otimização do submecanismo satélite

Para análise de produção de poluentes, será reutilizado os perfis termodinâmicos e parte da cinética do combustível principal virtual, reaproveitando essa solução das equações de balanço do combustível principal, eliminando a necessidade de modelagem das propriedades termodinâmicas na criação do submecanismo, necessitando somente a modelagem dos parâmetros cinéticos do poluente, seguindo os mesmos passos da otimização do mecanismo principal, de forma a obter a resposta média do range de flamabilidade e, após a descrição da resposta média das 3 chamas, a otimização individual de cada razão de equivalência PBP do submecanismo do poluente, demonstrado pela tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros do Submecanismo de CO Virtual

Parâmetro
A_3, A_4
$E_{a,3}, E_{a,4}$
F_4, F_5, F_6, F_7
$f_4(\phi_{low}), f_4(\phi_{high}), \alpha_{CO}$
Fonte: Elaborado pelo autor.

Algumas diferenciações entre a otimização do mecanismo principal e o submecanismo satélite de CO serão explicitadas, a primeira é a utilização das equações algébricas Eq. (3.59) para o fechamento dos expoentes das ordens da reação reversível. Já a segunda se dá pelo ativação ou não da equação Eq. (3.53) em situações de $\phi \geq 1,4$, onde existe a maior taxa de produção lenta de CO.

Para diminuir o número de variáveis a serem otimizadas, os valores de α_{CO} e f_4 utilizado para a chama em condição estequiométrica ou rica de oxigênio será igual a unidade, só necessitando que sejam explicitamente otimizados em situações de mistura pobre em oxigênio ($\phi \geq 1,4$). Esta modelagem requer que a chama em condição pobre em oxigênio seja feita com um valor de ϕ maior que este limite, a depender do combustível essa faixa pode se alterar.

3.4.1.4 Otimização do submecanismo satélite: PBP

Definido os parâmetros da cinética de referencia nas condições de chama pobre, estequiométrica e rica em oxigênio, é feita a otimização ponto a ponto das demais razões de equivalência do submecanismo, explicitado pela tabela 3.5, que segue as mesmas premissas definidas no modelo de otimização do submecanismo de 3 chamas.

A finalização da otimização e a tabulação de todos os parâmetros que compõem as taxas do submecanismo, se feito corretamente, definem o fim da construção do modelo virtual, podendo ele então ser utilizado em operações de chama pelo Cantera ou implementação em

Tabela 3.5: Parâmetros do Submecanismo CO Virtual PBP

Parâmetro
$f_3(\phi_{PBP}), f_4(\phi_{PBP}), \alpha_{CO}(\phi_{PBP})$
Fonte: Elaborado pelo autor.

CFD, de forma análoga a qualquer mecanismo cinético após suas modificações no algoritmo. Utilizando da interpolação entre valores de correção em cada ponto de otimização PBP e a extrapolação dos pontos que delimitam o limite de flamabilidade, acoplado as tabulações necessárias.

3.5 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

A otimização das chamas 1D de forma computacional serão feitas através de algoritmos de otimização computacional. A pesquisa original e as extensões derivadas do método virtual (CAILLER *et al.*, 2017; MAIO, 2020; COLMÁN *et al.*, 2022) utilizam da mesma metodologia de algoritmo genético (HOLLAND, 1975), enquanto a implementação original do código atual tenha sido feita utilizando a evolução diferencial (STORN; PRICE, 1997), ambos modelos de uma única função objetivo. Uma nova pesquisa que trás uma evolução na modelagem do virtual feita por Préteseille *et al.* (2025) utiliza do modelo denominado de CMA-ES (*Covariance Matrix Adaptation Evolution Strategy*) (HANSEN; OSTERMEIER, 2001), demonstrando uma ótima performance, mesmo sendo uma metodologia de uma única função objetivo.

O uso extensivo de funções objetivo mono-objetivas é uma limitação metodológica de extrema importância. Para o uso do modelo virtual em softwares de CFD, as variáveis que representam a maior importância para a comunidade são: o perfil de temperatura da chama, a velocidade laminar de chama, o perfil da fração mássica do poluente do submecanismo (CO, NO, fuligem) e a taxa de liberação de calor. Definindo então a modelagem virtual, pela sua construção, como um problema multi objetivo. Mas a chama como um todo não é construída utilizando somente estas variáveis.

O que gera uma certa desconexão com a otimização utilizada em todas as pesquisas, que optam por definir os pesos de uma média ponderada para os erros associados a cada variável, gerando então um único valor representativo da melhor solução da otimização, denominado de escalarização por soma ponderada (DEB, 2005):

$$F(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^m w_i \cdot f_i(\mathbf{x}), \quad \text{sujeito a } \sum_{i=1}^m w_i = 1, \quad (3.60)$$

onde $F(\mathbf{x})$ é a função objetivo global escalar a ser minimizada, dependente do vetor de variáveis de decisão $\mathbf{x}$ (parâmetros do modelo). A equação considera um número total m de objetivos, sendo $f_i(\mathbf{x})$ a i -ésima função objetivo individual normalizada. Cada uma destas funções é mul-

tiplicada por um peso atribuído w_i , que deve ser estritamente positivo ($w_i > 0$) de forma que a soma dos pesos seja unitária.

Essa abordagem, apesar de simples, não pode ser utilizada para encontrar o mínimo global de problemas não-convexos, a transformação de um problema multiobjetivo em mono-objetivo através da soma ponderada apresenta limitações fundamentais na exploração do espaço de soluções. A principal desvantagem é a incapacidade geométrica do método em identificar soluções pertencentes a regiões não convexas da Fronteira de Pareto (DEB, 2005). Para análises que utilizam de cinética química, o estudo de Martin (2005) explicita estes pontos em uma aplicação semelhante ao do mecanismo virtual.

O trabalho original de Cailler (2018) explica o fenômeno de não linearidade da solução da chama 1D para o virtual, demonstrando que as relações entre variáveis como velocidade de chama e temperatura podem apresentar compromissos complexos e não lineares, a superfície do espaço de soluções ótimas pode assumir uma topologia denominada de côncava. Nesses casos, a otimização por soma ponderada converge prematuramente para os extremos da fronteira, ignorando soluções intermediárias de alto interesse, independentemente da robustez do algoritmo de busca como GA, DE ou CMA-ES. Isso ocorre pois a combinação linear dos objetivos define hiperplanos de corte que tangenciam apenas as regiões convexas do espaço de objetivos.

Apesar dessa limitação, Deb (2005) descreve a melhor forma de prosseguir em casos multiobjetivos, utilizando metodologias de otimização multiobjetivos como o NSGA-II (DEB *et al.*, 2002), ou o NSGA-III (DEB; JAIN, 2014), que focam na criação da fronteira de pareto em um espaço n-dimensional, utilizando vetores que apontam para a melhor solução de cada função objetivo separadamente, tanto quanto para o seu pior valor, de uma forma simplificada, procurando os caminhos (ou os vetores) que levam à melhor solução ponderada por estes vetores em diferente locais da frente de pareto em função de seu algoritmo, enquanto se distanciam o máximo possível das piores soluções nestas mesmas direções. Após a finalização da criação da frente de pareto o usuário deve escolher o melhor ponto, ou a melhor solução da otimização, pois o espaço n-dimensional foi completamente varrido, limitando erros associado a concavidade da função objetiva, mas não eliminando este problema por completo.

Outras funções de escalarização, como a ASF (*Achievement Scalarization Function*) (WIERZBICKI, 1980), podem ser utilizados para o auxílio da escolha da melhor solução, mas existem outros fatores que afetam a procura da fronteira de pareto, em especial uma definição robusta das direções de referencia de busca, ou o uso correto da metodologia com busca integrada, referentes à metodologia de NSGA-III e NSGA-II respectivamente.

Essa seção busca exprimir a correta utilização de metodologias de otimização multiobjetivo, as melhores práticas associadas a seu uso, o problema associado à ordem de grandeza das variáveis e como normalizar elas para uma busca multivariável, utilizando ainda o conceito de soma ponderada para acompanhar a evolução da otimização mesmo que a melhor solução não seja associada a esse peso específico, reduzindo o erro associado ao espaço de solução não-linear de geometria côncava de cada etapa de otimização da metodologia virtual. Com a correta

definição da metodologia de otimização, é necessária também a paralelização em ambientes de alta performance computacional (*High-performance computing* - HPC), possibilitando um extremo aumento da performance das otimizações necessárias para o modelo virtual.

3.5.1 Ordem de grandeza: variáveis de otimização

Uma das maiores dificuldades associadas à otimização das variáveis necessárias para o modelo é a definição do intervalo de busca disponível para os chutes do otimizador, apesar de haver metodologias que automaticamente expandem esses intervalos, os pacotes e metodologias presentemente utilizados não disponibilizam dessa função, portanto é de cargo do usuário delimitar manualmente esses limites. A única comparação que pode gerar algum possível chute inicial seria a releitura do próprio mecanismo de referencia e seus valores associados as variáveis, mas com ressalvas. Utilizando o exemplo da Eq. (3.61) e Eq. (3.62), os polinômios NASA7 são:

$$\frac{c_p}{R} = 0.9336 + 0.0264 \cdot T + 6.1060 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2.1977 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 9.5149 \cdot 10^{-12} \cdot T^4, \quad (3.61)$$

$$\frac{c_p}{R} = 2.5 + 7.053 \cdot 10^{-13} \cdot T - 1.996 \cdot 10^{-15} \cdot T^2 + 2.300 \cdot 10^{-18} \cdot T^3 - 9.277 \cdot 10^{-22} \cdot T^4, \quad (3.62)$$

associados à espécie química do propano (C₃H₈), objeto principal da análise do Apêndice A e do radical de hidrogênio (H), exemplificando um polinômio com coeficientes de ordens de grandeza muito discrepantes, ambos utilizados pelo mecanismo GRI-Mech 3.0. Apesar de essa comparação ser uma exemplificação extrema da variação de cada coeficiente, a espécie virtual intermediária deve em tese recuperar as propriedades médias da mistura na frente de chama, onde se encontra a maior concentração de radicais e outras cadeias carbônicas (WARNATZ, 1981) que configuram a mistura complexa.

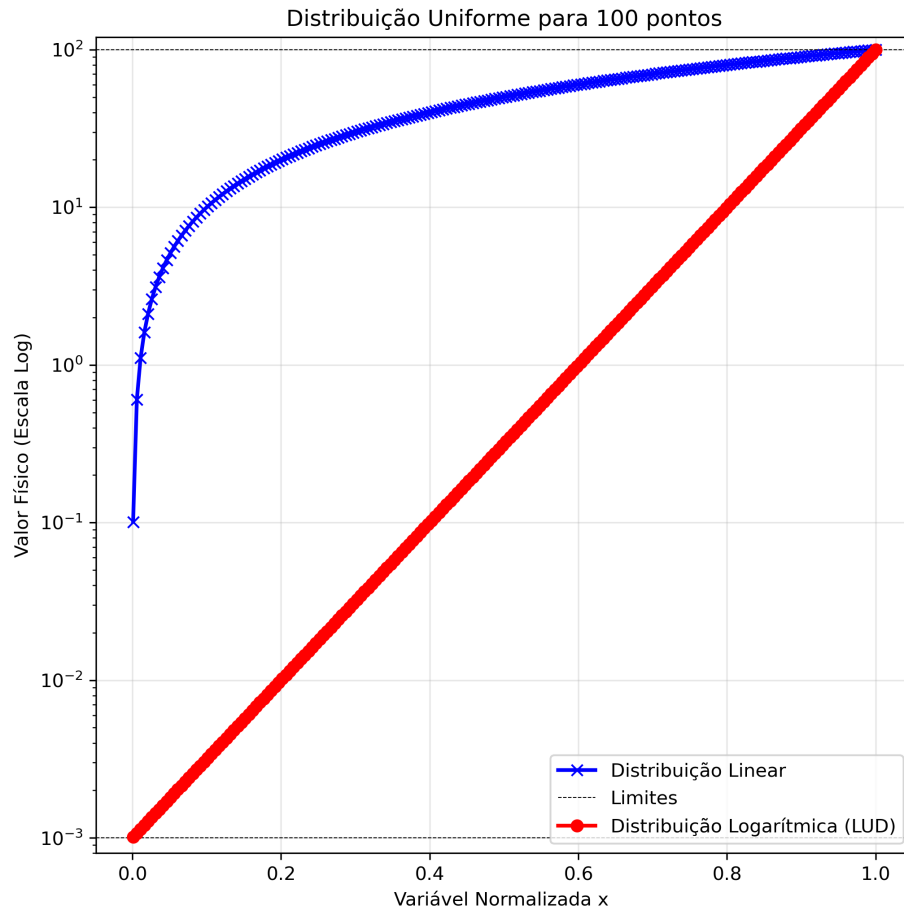
O mesmo argumento pode ser feito para outras variáveis, como o pré-exponencial de Arrhenius que apresenta característica similar de diferença das ordens de grandeza, Sheth e Babu (2008) demonstra que uma maneira eficiente de resolver esta disparidade em modelagens de química cinética se dá pelo uso de uma distribuição logarítmica uniforme, através da equação Eq. (3.63):

$$f(x) = lb \cdot \left(\frac{ub}{lb} \right)^x \quad \text{para} \quad \{0 \leq x \leq 1; \quad ub > lb > 0\}, \quad (3.63)$$

em que lb é o limite inferior do chute e ub o limite superior do chute, sendo o benefício da distribuição a preservação da representabilidade de cada década, ou ordem de grandeza, do

intervalo de busca definido.

Figura 3.4: Comparação de uma distribuição uniforme linear (azul) e uma distribuição logarítmica uniforme (vermelho) de uma variável de otimização normalizada para $f(x) \in [10^{-3}; 10^2]$.



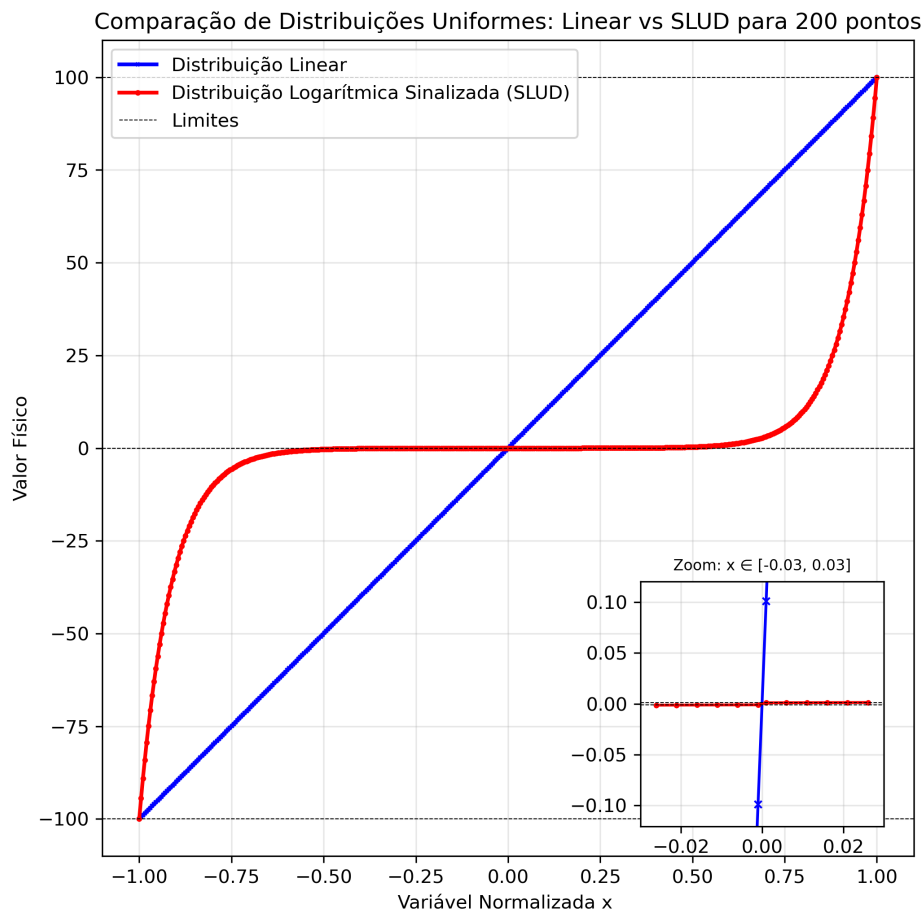
Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura Fig. 3.4 demonstra esse fenômeno, a distribuição linear tende a aglomerar indivíduos, da variável normalizada do espaço de busca nas porções com o maior valor numérico relativo, enquanto a distribuição logarítmica se torna uma função linear na escala logarítmica. O ponto negativo desta aplicação é o requerimento de valores estritamente positivos e diferentes de zero, pois não há solução no conjunto dos reais para o logaritmo de valores negativos ou nulos, reduzindo sua possível aplicação para os coeficientes.

Para solução da limitação do uso de números estritamente positivos, uma proposta é feita para expandir o domínio de forma simétrica e não nula com a ferramenta denominada de distribuição logarítmica uniforme sinalizada (SLUD - *Signed Log Uniform Distribution*), permitindo os benefícios de procura uniforme em todas as décadas com possibilidade do uso de valores negativos, demonstrado pela figura Fig. 3.5. A Eq. (3.64) que a descreve é:

$$f(x) = \text{sign}(x) \cdot lb \cdot \left(\frac{ub}{lb}\right)^{|x|} \quad \text{para } \{|x| \leq 1; ub > lb > 0\}. \quad (3.64)$$

Figura 3.5: Comparação de uma distribuição uniforme linear (azul) e uma distribuição logarítmica uniforme sinalizada (vermelho) de uma variável de otimização normalizada para $|f(x)| \in [10^{-3}; 10^2]$ com zoom na região $x \in [-0.03; 0.03]$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para uma procura envolvendo dezenas de variáveis em várias otimizações, a abordagem reduz o número de indivíduos necessários e também as iterações necessárias para convergência de forma muito impactante, análise descrita no Anexo A.

Para o uso correto da metodologia, todas as variáveis são normalizadas para um intervalo unitário positivo, negativo ou simétrico, que são convertidas ao seu valor correspondente físico antes de sua avaliação, essa normalização é necessária para a SLUD tanto quanto é recomendado para uso de algoritmos de otimização como Nocedal e Wright (2006) descreve, de forma a reduzir rigidez numérica e outros fenômenos que reduzem a performance numérica associado a operações de minimização. A normalização também apresenta um segundo propósito, Sheth e Babu (2008) demonstra que seus resultados requerem a modificação de toda o algoritmo

de otimização, proporcionalizando atualizações dos indivíduos criados em escala logarítmica, possibilitando o uso de valores diretos e não normalizados nos limites de busca das variáveis. Para evitar esta modificação, e generalizar o método proposto, é definida uma padronização, de forma que lb e ub podem ser diretamente definidos, mas requerendo um intervalo de variável de busca onde $|x| \leq 1$, permitindo o uso do SLUD em qualquer algoritmo de otimização com caráter normalizado, através do uso da equação Eq. (3.64) para transformar o valor do indivíduo em sua contraparte física antes de seu uso nos cálculos somente após sua manipulação pelo algoritmo de otimização.

3.5.2 Metodologia de otimização

A linguagem de programação utilizada é a do Python (ROSSUM; DRAKE, 2009), juntamente com alterações da biblioteca do Cantera (GOODWIN *et al.*, 2025) em C++, executada através da biblioteca de compatibilidade Cython (BEHNEL *et al.*, 2011). O pacote que gere todos os aspectos de otimização é o PYMOO (BLANK; DEB, 2020), o qual permite o uso modular de qualquer metodologia de otimização disponível em sua biblioteca, tanto quanto ferramentas de decomposição de funções objetivo como a soma ponderada, o ASF e outras metodologias como a função de Tchebycheff. O atual código prevê o possível uso de algoritmos baseados em uma única função objetivo (DE, GA, CMA-ES), tanto quanto uma ferramenta multi objetiva através do NSGA-III, o qual necessita da definição das direções de referencia, em que o PYMOO apresenta algumas opções, como o modelo de Riesz s-Energy (HARDIN; SAFF, 2005) ou até uma distribuição uniforme.

Acoplado ao PYMOO, para que seja feita a otimização de forma paralela em ambientes HPC, utiliza-se pacotes especializados no Python para gerir qualquer ferramenta de maneira segregada e assíncrona no trabalho, paralelizando sua execução em vários processos, a biblioteca Ray (INC., 2023) é utilizada, a qual disponibiliza várias metodologias de paralelização de tarefas, de forma eficiente e customizável para qualquer tipo de variável necessária, reduzindo a complexidade do código pela automação de gerenciamento de tipos de dados, tanto quanto a redução do uso de recursos computacionais de dados imutáveis. Apesar dessa ser uma ferramenta coloquialmente descrita como "amigável" para o uso cotidiano, uma alternativa com uma performance maior é o uso nativo de bibliotecas do Python como o *Pool* ou o *Futures*, mas com o contínuo avanço de pacotes como o Ray, o uso de GPU para solução de processo paralelizados massivamente podem ser adicionados no futuro caso haja um grande avanço da biblioteca. Para acompanhamento e visualização de resultados, o pacote Matplotlib (HUNTER, 2007) é utilizado, enquanto para ferramentas matemáticas o pacote SciPy (VIRTANEN *et al.*, 2020) é escolhido.

O pacote mais importante, o solver químico é, como anteriormente explicitado, o próprio Cantera, utilizado tanto para criação das chamadas de referencia, dos cálculos de equilíbrio químico e, acoplado com customizações específicas para utilizar a metodologia virtual, ele é utilizado para performar todas as etapas de otimização do modelo, tanto quanto o uso final no

MFSIM através do acoplamento do seu código fonte C++ diretamente com o solver CFD.

3.5.2.1 Métricas de erro

As últimas seções descreveram a maneira como deve ser feita as otimizações para modelagem virtual, tanto como quais são as melhores metodologias de otimização e a escolha dos melhores indivíduos em uma otimização multiobjetivo, usando uma decomposição para um único objetivo caso necessário. Para que seja feito a escolha da melhor configuração da chama virtual, uma pontuação, ou métrica, deve ser atribuída para cada objetivo, representando o erro associado entre a referencia e a chama criada.

Originalmente Cailler (2018) define o uso do erro absoluto entre o valor de velocidade de chama laminar acoplada à norma do erro quadrático (norma Euclidiana) entre os pontos do perfil de temperatura, sendo as comparações sempre entre os valores da chama de referencia e do individuo da otimização da chama virtual, a ponderação é feita utilizando a escalarização por soma ponderada segundo Eq. (3.60). Expressando matematicamente, estas métricas de erro advêm da função Norma-p (ou norma de Minkowski), para o primeiro caso, contendo um singular ponto de comparação, a norma $p = 1$ e no segundo caso $p = 2$, generalizada através da função

$$\|\text{erro}\|_p = \left(\sum_{i=1}^N |x_{ref,i} - x_{virt,i}|^p \right)^{\frac{1}{p}}, \quad (3.65)$$

com N representando o número de pontos discretos comparados e o termo $|x_{ref,i} - x_{virt,i}|$ representa a diferença absoluta local entre o i -ésimo ponto de referência detalhada e o i -ésimo ponto do modelo virtual. O parâmetro p determina a sensibilidade da norma a grandes desvios:

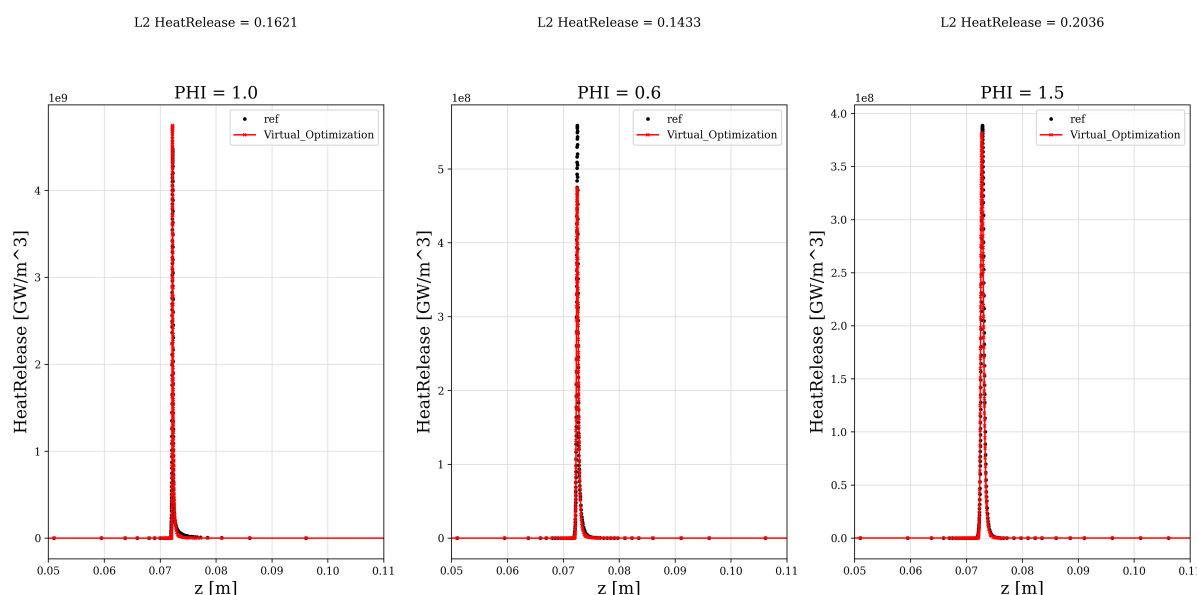
- **Para $p=1$, Erro L_1 (Norma de Manhattan):** A equação se reduz à soma dos erros absolutos. Esta métrica é utilizada para a velocidade de chama laminar com $N=1$, sendo este ponto a primeiro ponto da chama no estado de gás não queimado, onde o objetivo é minimizar a diferença linear direta entre os valores escalares.
- **Para $p=2$, Erro L_2 (Norma Euclidiana):** A equação representa a distância geométrica padrão, ou a distância quadrática. É aplicada aos perfis de temperatura, penalizando de forma quadrática os erros, aproximando os perfis comparados quando o erro tende a zero, com maior impacto a pontos que possuem uma grande distância, já que é elevado ao quadrado tais distâncias.

Nota-se que o uso da soma ponderada necessita que os erros sejam normalizado, ou divididos pelo valor de referência para que sejam comparados como erros relativos percentuais. Caso o contrário estamos comparando duas medidas físicas de forma ponderada, não os erros associados a essa medida.

Embora a norma L_2 seja amplamente adotada, sua aplicação direta em perfis espaciais de chama demanda cuidados, já que pequenos deslocamentos horizontais, ou erros de fase do perfil, geram discrepâncias numéricas na região da frente de chama, onde os gradientes térmicos ($\frac{dT}{dx}$) são extremos. Esse fenômeno faz com que o otimizador priorize o ajuste posicional da chama, em detrimento da sua estrutura térmica e cinética correta, através de uma resposta não física de outras propriedades, como os perfis da capacidade calorífica específica, da entalpia específica, da massa médio molecular, ou até da densidade específica da chama por exemplo. A caracterização da melhor métrica de erro não está no escopo do trabalho, autores com foco em treinamentos de inteligência artificial, como o trabalho de Thudi *et al.* (2021), focam nessa distinção, mas a aplicação deste detalhamento ainda não está presente em muitas pesquisas que envolvem otimizações numéricas de chamas 1D, principalmente para uma modelagem tão recente quanto a do virtual, enquanto os livros de Deb (2005) e Nocedal e Wright (2006) explicam as nuances do uso de cada métrica, o usuário ainda deve sempre estar atento ao uso indiscriminado dessas funções, pois a física acoplada ao problema pode apresentar fenômenos matemáticos que podem ser penalizados, como um deslocamento horizontal forçado.

A Fig. 3.6 demonstra a comparação da taxa de liberação de calor de uma otimização feita no modelo virtual, uma inspeção visual qualitativa geralmente leva a classificar o perfil da chama da direita como a mais próxima do resultado esperado, apesar de levemente deslocado a esquerda, mas a métrica L_2 normalizada classifica ela como a pior entre as 3 chamas, quantitativamente.

Figura 3.6: Resultado exemplificativo de uma otimização de 3 chamas: Taxa de liberação de calor e erro L_2 associado.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Essa discussão é de extrema importância para a classificação do melhor indivíduo, ou

chama 1D virtual. Contudo, algumas métricas extras foram implementadas e estão disponíveis no código, trazendo flexibilidade para futuras aplicações ao oferecerem diferentes perspectivas de análise. Dentre as opções disponíveis, destacam-se a norma L_∞ (Norma-p com p tendendo ao infinito) e a Métrica de Wasserstein (*Earth Movers Distance* - EMD) (VASERSTEIN, 1969), além de abordagens como a Distância de Fréchet (FRÉCHET, 1906) e o Alinhamento Temporal Dinâmico (*Dynamic Time Warping* - DTW) (SAKOE; CHIBA, 1978).

Nos modelos virtuais de Maio (2020) e Cailler (2018), os pesos da soma ponderada associada ao erro da norma L_1 e L_2 da velocidade de chama laminar e perfil de temperatura, respectivamente, são definidos como $w_{S_l} = 0.01$ e $w_T = 0.99$, essa escolha é relativamente arbitrária, mas informa a melhor ponderação encontrada por tentativa e erro pelos autores, recuperando o melhor resultado percebido para o combustível CH₄ virtual. Essa mesma escolha de pesos foi utilizada por Elias (2023) para a criação do modelo virtual de combustível de uma caldeira com queima tangencial, enquanto a implementação baseada em combustível CH₄ os pesos foram de $w_{S_l} = 0.001$ e $w_T = 0.999$, demonstrando até possíveis diferenças nas respostas obtidas entre aplicações, os trabalhos originais utilizam a biblioteca CHEMKIN, enquanto os trabalhos desenvolvidos no MFLab utilizam da ferramenta Cantera.

Essa discrepância entre os valores de peso está associado, majoritariamente, às métricas de erro definidas e seu uso, onde se compara um singular valor, por simples subtração, no caso da velocidade laminar de chama, somada a outra comparação de um perfil de n pontos de temperatura de forma quadrática, no atual trabalho este valor n está em torno de 100 a 750 pontos dependendo da razão de equivalência. Esses pesos utilizados pelos trabalhos supracitados também demonstram resultado satisfatório no código do atual trabalho, pode-se especular que há uma maior facilidade de atingir um singular valor correto para a S_l , obtendo um valor de erro ordens de grandeza menor que a métrica de erro associado aos n pontos do perfil de temperatura, portanto, para diminuir o efeito dessa diferença das ordens de grandeza do erro, um peso muito maior é necessário para o perfil de temperatura, gerando uma maior ênfase na diminuição do erro L_2 em comparação ao L_1 , requerendo essa grande diferença entre os pesos da soma ponderada. Em resumo, é fácil atingir um valor único (S_l) mas é muito mais difícil atingir um perfil inteiro de n pontos (T), exigindo essa descrição desbalanceada nos pesos.

3.5.2.2 Variáveis associadas da otimização

Visando a reprodução de chamas 1D em simulações CFD com a maior performance e acurácia possíveis, a modelagem cinética química virtual proposta por Cailler *et al.* (2017) estabeleceu que a replicação da velocidade de chama laminar e do perfil de temperatura seria suficiente, a partir da redução única dos erros de norma L_1 e L_2 , respectivamente. Essa proposta mostrou-se suficiente para aplicação em casos testes CFD do tipo queimador parcialmente pré-misturado, demonstrando que se recuperam de forma satisfatória os perfis de temperatura, taxa de liberação de calor e fração mássica de Y_{CO}. Estes resultados em simulações LES acopladas com a química reativa no CFD foram demonstrados por Cailler (2018), enquanto os efeitos da

modelagem da inclusão do déficit de entalpia de um queimador foram desenvolvidos por Maio (2020), juntamente com a fração mássica de Y_{NO} , pela aplicação dos queimadores descritos por Barlow *et al.* (2015) e por Meier *et al.* (2007).

Ademais trabalhos (ELIAS, 2023; PRÉTESEILLE *et al.*, 2025; COLMÁN *et al.*, 2023) recuperam as mesmas análises e apresentam as mesmas variáveis físicas e suas comparações, mas nenhuma até então demonstrou o perfil de variáveis termodinâmicas, como os perfis da capacidade calorífica específica e da entalpia específica ao decorrer da chama 1D otimizada, propriedades de transporte como a massa média molecular e densidade específica também não são demonstrado explicitamente. As equações que regem a chama 1D demandam que todos estes perfis sejam capturados de forma satisfatória para a reprodução média dos perfis de interesse, mesmo com a falta de alguns efeitos pela simplificação da modelagem de Lewis Unitário.

Com o objetivo de amadurecer e de estender a validação da modelagem da química virtual, novas propriedades serão utilizadas em conjunto à proposta original, majoritariamente de forma especulativa, para acompanhamento e análises mais profundas do impacto das escolhas de simplificação e uso do modelo. O conjunto de variáveis extras abrange: Os perfis de fração mássica das espécies virtuais e a massa média molecular, estendendo-se a propriedades físicas e termodinâmicas, como o volume e a densidade específica. Ainda contemplando a capacidade calorífica específica, a entalpia específica total, específica ou de formação, por fim a energia livre de Gibbs, mesmo que não funcional para a descrição atual do modelo virtual.

A metodologia presente no pacote Cantera utiliza da formulação descrita por Kee, Coltrin e Glarborg (2017) para resolução de chamas livre 1D, utilizando o modelo de diferenças finitas das equações de balanço, discretizando em cada ponto n da chama 1D uma composição definindo uma mistura termoquímica. A partir de ferramentas nativas da biblioteca do Cantera, é possível recuperar essas propriedades da mistura e acopladas ao transporte presentes na chama, auxiliando o usuário à diagnosticar o modelo virtual antes mesmo de sua aplicação no CFD.

O perfil de fração mássica das espécies é proposta para acompanhar a quantidade e consumo qualitativo dos reagentes, tanto quanto a criação dos produtos, de forma a validar também a hipótese de quantidade nula de intermediário nos gases queimados.

A partir da equação de estado, algumas tendencias de proporcionalidade podem ser definidas, utilizando a formulação mássica da equação de estado:

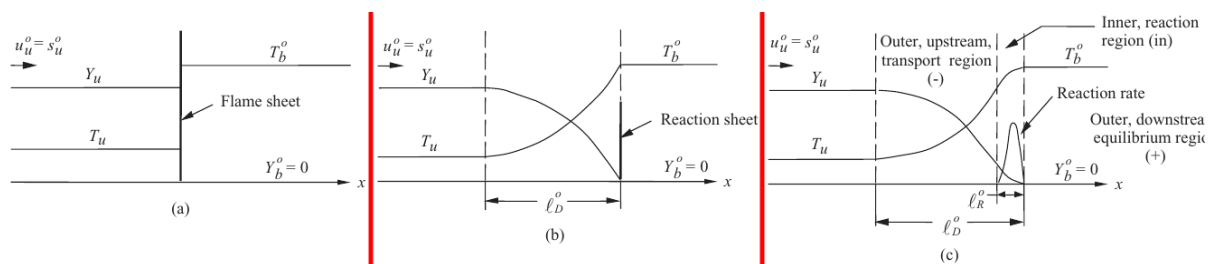
$$\rho = \frac{P \bar{W}}{R_u T}. \quad (3.66)$$

Em um chama com pressão constante, a densidade específica mássica da mistura é inversamente proporcional à temperatura, mas diretamente proporcional à massa média molecular ($\bar{W}$). Como o recíproco da densidade específica mássica é o volume específico mássico (v), esta variável pode ser omitida sem perda aparente de informações. Outro ponto importante envolve a taxa da cinética em função da massa média molecular, que para um valor mássico específico

determina a quantidade de mols presente no sistema, alterando diretamente o valor numérico de fração molar de todas as espécies químicas, modificando o valor da concentração dessa espécie química no sistema, esse fato diretamente altera a taxa da reação direta (k_f), que utiliza diretamente a concentração das espécies envolvidas, elevadas a um expoente.

Para o fechamento das equações de balanço termoquímicos, a correta descrição do perfil de c_p e h deverá recuperar o perfil de temperatura como consequência, obedecendo a primeira lei da termodinâmica. Na seção de resultados, será demonstrada as limitações presentes do uso de uma simples lei de potencia para reprodução das propriedades de transporte para $Le = 1$, mas Law (2006) apresenta a diferença do uso de certos modelos na através de um diagrama Fig. 3.7, a chama de referencia apresenta a resposta do subfigura (c), enquanto o modelo virtual atual apresenta a resposta de (b), pelo uso do modelo de Lewis unitário. Para a equação de balanço térmica em condições de operação ricas em combustível o erro da condutividade térmica tende a ser significativo, causando uma influencia direta na reprodução das propriedades físicas nessa condição de operação.

Figura 3.7: Estrutura da chama laminar pré-misturada em três níveis de detalhamento: (a) hidrodinâmico, (b) transporte-difusivo e (c) estrutura cinética detalhada.

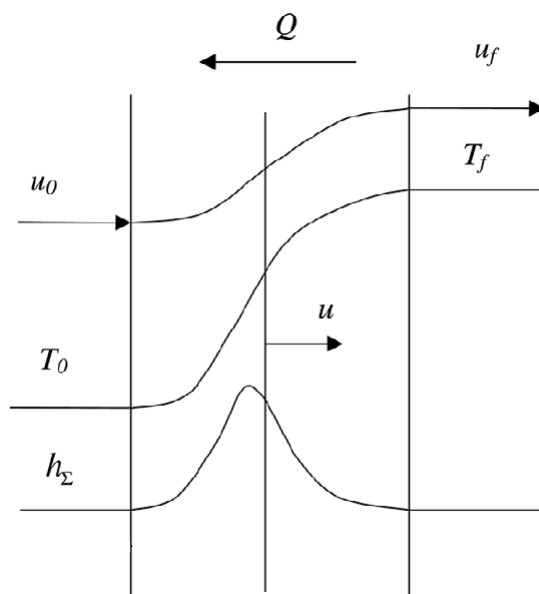


Fonte: Modificado do capítulo 7.2.1 do livro Law (2006).

A figura ilustra a propagação de uma chama pré-misturada, de forma que a mistura dos gases frescos entra no volume de controle com velocidade de chama laminar s_u^o , um gás com velocidade u_u^o , temperatura inicial T_u e fração mássica do reagente limitante Y_u . No nível mais fundamental (a), a chama é tratada como uma descontinuidade (Condição de Rankine–Hugoniot) separando reagentes de produtos. Ao considerar os fenômenos de transporte simplificados $Le = 1$ (b), observa-se uma zona de pré-aquecimento com espessura ℓ_D^o , governada pelo equilíbrio entre difusão e convecção, onde a temperatura sobe gradualmente, mas a reação ainda é tratada como uma folha fina. No nível mais detalhado e com efeitos difusivos complexos presentes (c), a zona de reação possui uma espessura finita ℓ_R^o , inserida dentro da espessura total difusiva. Nesta região, a taxa de reação atinge seu pico, consumindo o reagente até $Y_b^o = 0$ e elevando a temperatura à condição de equilíbrio T_b^o . Law determina que a suavização da curva de temperatura na região ℓ_R^o da imagem só existe pela presença destes efeitos de difusão preferencial mássica, algo que é praticamente inexistente quando se utiliza o modelo de Lewis unitário.

A modelagem da chama livre 1D no Cantera é uma modelagem adiabática e sem trocas com o exterior, Naoumov *et al.* (2019) apresenta um diagrama representando essa afirmação através da Fig. 3.8, mas devido a cinética acoplada a entropia, os mecanismos detalhados apresentam 2 influências físicas que podem distorcer essa afirmação. A primeira é o fato de reações reversíveis baseadas na energia livre de Gibbs, que dependem da entalpia, temperatura e entropia local, criarem localmente uma mudança na taxa de criação e destruição das moléculas, mais especificamente através do Princípio de Le Châtelier. A segunda influencia se dá pela difusão mássica e térmica, o transporte de uma molécula localizada em algum ponto da frente de chama, tanto à jusante, quanto à montante, transportando com si as propriedades locais para outro ponto na chama, podem alterar a estrutura da chama como um todo. Estas influencias, ou a falta delas, se materializam pelo uso de modelos simplificados, como o Lewis unitário ou *mixture-averaged* se comparados ao modelo multicomponente, o uso ou não do efeito Soret também pode manifestar grandes mudanças, principalmente em chamas baseadas em hidrogênio ou amônia (ERN; GIOVANGIGLI, 1999; BONGERS; GOEY, 2003).

Figura 3.8: Esquematização da evolução fenomenológica de uma chama livre 1D pré-misturada, para perfis de temperatura (T), velocidade(u) e entalpia total(h), direção da troca de calor (Q).



Fonte: Modificado do capítulo 4.3 de Naoumov *et al.* (2019).

3.5.2.3 Convergência de malha

Outra influencia, desta vez puramente numérica, é a de que a falta de resolução da malha computacional poder acarretar em erros, a partir de um local que a distancia entre dois pontos de diferenças finitas sejam maiores que o necessário para resolução correta dos gradientes, em outras palavras, uma malha não suficientemente refinada. A Fig. 3.9 demonstra a possibilidade desses erros numéricos e físicos, ao comparar respectivamente as chamas F1-F3 e F2-F4,

sendo a F4 a melhor representação de forma qualitativa em relação a imagem Fig. 3.8. Outro fator impactante é devido as escalas temporais químicas das reações, que podem atingir ordens de grandeza em torno de 10^{-9} segundos (DAY; BELL, 2000), causando uma parte da rigidez numérica do método.

Como o modelo de química virtual atual não apresenta graus de liberdade para replicar a entropia, por modelá-la como invariável, não possuir leis de balanço de taxa atrelados a energia livre de Gibbs e pela falta de modelo de difusão preferencial, é de se esperar que a chama 1D virtual seja completamente adiabática em sua resposta, quando apresentar uma malha suficientemente refinada, mas como a chama de referência pode vir a apresentar esses fenômenos e erros, a criação do banco de dados da chama de referência deve ser feita com cautela para não afetar a resposta da otimização da metodologia virtual.

Outras informações podem ser interpretadas de Fig. 3.9, resposta de uma chama em razão de equivalência que demonstra o maior defeito de entalpia entre os limites de flamabilidade. O modelo *mixture-averaged* apresenta limitações se comparado à sua contraparte Multicomponente e o impacto da malha afeta a resposta adiabática, isso levanta uma possível argumentação com a modelagem atual do virtual, que utiliza um modelo *mixture-averaged* sem estudo de convergência de malha, que exprime sobre o passo da otimização das propriedades intensivas do modelo virtual:

(...) a evolução das propriedades termodinâmicas da mistura (capacidade calorífica e entalpia) através da frente de chama não é explicitamente visada durante o processo de otimização, visto que a única propriedade local considerada é a temperatura. Contudo, a capacidade do esquema virtual de capturar a variação das propriedades termodinâmicas médias da mistura ao longo da chama é verificada a posteriori.

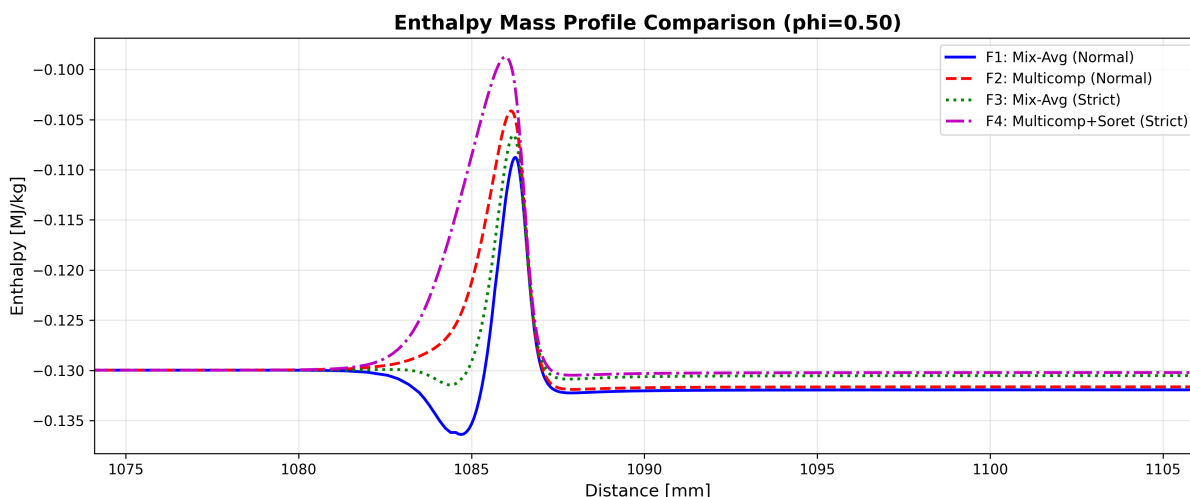
Traduzido de Cailler (2018)

a descrição dita a indiferença inicial com a recuperação das propriedades físicas do meio da chama, e que esse fato deve ser averiguado ao final das etapas de otimização. O desenvolvimento das espécies virtuais do modelo conseguem recuperar as propriedades locais dos gases frescos e dos gases queimados do modelo de referência, mas a partir da hipótese de chama adiabática na otimização das chamas virtuais, não fica claro como seria a validação correta da entalpia no modelo virtual.

Resumidamente, a modelagem dos polinômios termodinâmicos dos gases queimados, modelando o c_p e h dos produtos virtuais, é feita pela recuperação das propriedades intensivas atingidas após o equilíbrio termoquímico, utilizando a minimização baseada em energia livre de Gibbs do mecanismo de referência, mantendo-se a pressão e entalpia constante, e não pela resposta da mistura no último ponto da chama 1D de referência, causando inerentemente algumas diferenças ao se comparar estes valores, já que esse equilíbrio assume a resposta de um reator após tempo infinito, enquanto o CSV criado pode apresentar diferenças de entalpia vistos na Fig. 3.9.

Pela Lei de Hess, sendo a entalpia uma função de estado, a variação energética independe

Figura 3.9: Comparação da entalpia de uma chama livre 1D pre-misturada de CH₄+GRI-Mech 3.0 - $\phi = 0,5$: F1 - *Mix-Ave* malha pouco refinada, F2 - Multicomponente malha pouco refinada, F3 - *Mix-Ave* malha muito refinada, F4 - Multicomponente+Soret malha muito refinada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

do caminho da reação, desde que os estados inicial e final sejam idênticos. Ou seja, se a simulação numérica não atingir exatamente a mesma composição química, pressão e Temperatura, prevista pelo equilíbrio de Gibbs a pressão e entalpia constante, a comparação direta não poderá ser feita sem algum tipo de correção, ou sem apresentar erros.

A Tab.3.6 demonstra uma comparação entre alguns valores retirados dos resultados da Fig. 3.9, evidenciando uma possível fonte de erro do uso de chamas de referencias com baixa resolução ou modelos mais simples, a simples melhoria da resolução da malha já é suficiente para reduzir a discrepância da entalpia e outras propriedades, o caso que apresenta a maior discrepância dentro do limite de flamabilidade definido é uma chama pré-misturada composta de CH₄ e ar com razão estequiométrica igual a $\phi = 0,5$, a chama F4 em um domínio bem refinado com modelo multicomponente e efeito de Soret apresenta a melhor resposta, tanto quanto a mais próxima da referencia do equilíbrio de Gibbs.

Por fim, a Tab. 3.7 traz a comparação da fração mássica de algumas espécies químicas para efeito de exemplificação, algumas espécies químicas de fato apresentam um erro relativo baixo, outros não. Apesar disto, o sistema é extremamente não-linear podendo mascarar o erro associado às propriedades ou o centro da chama, mas a continuação do trabalho de Elias (2023) no laboratório demonstra, e corrobora, que esses erros não invalidam o uso da metodologia, a inclusão dessas melhorias da criação da referência devem ser feitas em trabalhos futuros.

Vale exprimir a grande diferença encontrada para óxidos de nitrogênio, Maio (2020) opta pelo uso de uma chama 1D de aproximadamente 3,6 m de comprimento, reproduzida nessa análise comparativa, a cinética química associada a formação destes óxidos é extremamente lenta (HEYWOOD, 2018), levando minutos para que entrem em equilíbrio, gerando outra dificuldade em utilizar a lei de Hess na otimização termodinâmica do modelo virtual. Como o

Tabela 3.6: Comparação das propriedades globais das chamas simuladas (F1-F4) contra o equilíbrio químico.

Variável	F1 Mix-Avg (Normal)	F2 Multicomp. (Normal)	F3 Mix-Avg (Estrito)	F4 Multi + Soret (Estrito)	Equilíbrio Gibbs
Pontos da Malha	176	177	507	497	-
Temperatura Final (T_b) [K]	1478,85	1479,36	1481,13	1480,37	1480,18
Vel. de Chama Laminar (S_l) [m/s]	0,049210	0,050180	0,048777	0,049177	-
Calor Específico (c_p) [J/(kg·K)]	1322,96	1323,06	1323,24	1323,04	1323,09
Entalpia Específica (h) [J/kg]	-131940	-131637	-130523	-130218	-129978
Taxa Máx. Liberação calor [MW/m ³]	126,919	130,203	129,471	130,412	-
Massa Específica (ρ) [kg/m ³]	0,2324	0,2324	0,2321	0,2322	0,2323
Massa Molar Média ($\bar{W}$) [kg/kmol]	28,2073	28,2069	28,2102	28,2109	28,2115

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3.7: Comparação das frações mássicas (Y) entre o estado queimado da simulação cinética (F4) e o equilíbrio químico (Gibbs).

Espécie	Y_{F4} (Cinético)	Y_{Eq} (Equilíbrio)	Diferença (ΔY)	Erro Relativo
N ₂	$7,452 \times 10^{-1}$	$7,449 \times 10^{-1}$	$3,813 \times 10^{-4}$	-0,001
O ₂	$1,134 \times 10^{-1}$	$1,128 \times 10^{-1}$	$6,256 \times 10^{-4}$	-0,006
CO ₂	$7,767 \times 10^{-2}$	$7,784 \times 10^{-2}$	$-1,727 \times 10^{-4}$	0,002
H ₂ O	$6,368 \times 10^{-2}$	$6,371 \times 10^{-2}$	$-3,440 \times 10^{-5}$	0,001
NO	$7,152 \times 10^{-7}$	$7,958 \times 10^{-4}$	$-7,951 \times 10^{-4}$	0,999
OH	$3,289 \times 10^{-5}$	$3,280 \times 10^{-5}$	$9,200 \times 10^{-8}$	-0,003
NO ₂	$4,320 \times 10^{-9}$	$4,796 \times 10^{-6}$	$-4,792 \times 10^{-6}$	0,999
CO	$5,678 \times 10^{-7}$	$5,690 \times 10^{-7}$	$-1,181 \times 10^{-9}$	0,002
O	$5,548 \times 10^{-7}$	$5,518 \times 10^{-7}$	$2,988 \times 10^{-9}$	-0,005
HO ₂	$1,131 \times 10^{-7}$	$1,125 \times 10^{-7}$	$5,928 \times 10^{-10}$	-0,005
N ₂ O	$7,085 \times 10^{-8}$	$7,075 \times 10^{-8}$	$9,959 \times 10^{-11}$	-0,001
H ₂	$3,268 \times 10^{-8}$	$3,271 \times 10^{-8}$	$-2,329 \times 10^{-11}$	0,001
H ₂ O ₂	$7,087 \times 10^{-9}$	$7,063 \times 10^{-9}$	$2,358 \times 10^{-11}$	-0,003
H	$3,350 \times 10^{-10}$	$3,344 \times 10^{-10}$	$6,610 \times 10^{-13}$	-0,002
HNO	$1,050 \times 10^{-13}$	$1,154 \times 10^{-10}$	$-1,153 \times 10^{-10}$	0,999

Fonte: Elaborado pelo autor.

mecanismo virtual não apresenta reações que modificam o valor do Nitrogênio molecular (N₂) no sistema, este ponto é evidenciado, mas não será discutido no presente trabalho.

3.5.2.4 Graus de liberdade livres e *overfitting*

A utilização de uma função objetivo composta somente pelos erros de temperatura e velocidade de chama laminar apresenta um risco inerente de *overfitting*, ajuste excessivo, devido à falta de restrições em outras propriedades termodinâmicas.

Variáveis como c_p , h , MW e ρ , através dos parâmetros de otimização do intermediário e a cinética, atuam como pilares físicos para o cálculo do balanço de energia e transporte, em especial na frente de chama. Quando estas propriedades não são explicitamente incluídas na função

de custo, elas se tornam graus de liberdade não monitorados pelo algoritmo de otimização.

Consequentemente, o solver pode convergir para uma solução matemática onde erros nos parâmetros cinéticos são compensados por distorções artificiais nas propriedades termodinâmicas, ou vice-versa. Embora esse mecanismo apresente um baixo erro final, para S_l e T , ele pode gerar perfis termodinâmicos fisicamente irreais, comprometendo a capacidade preditiva do modelo caso utilizem diretamente estas propriedades para modelar trocas térmicas entre paredes, turbulência ou até radiação térmica em uma simulação CFD de chama.

3.6 FECHAMENTO DO CAPÍTULO

O objetivo deste capítulo é de exprimir todas as equações, formulações e algoritmos utilizados, tanto quanto elencar pontos de melhoria a serem estudados para o futuro da metodologia, possíveis limitações do uso de algumas ferramentas computacionais e esclarecer dificuldades que existem no uso de metodologia, deixando claro para usuários futuros o como pequenas mudanças impactam de forma direta a metodologia como um todo. Esta descrição com maior detalhamento aborda o fato de que a otimização completa de um mecanismo virtual com sub-mecanismo requer atualmente múltiplos dias para serem suficientemente otimizados.

O presente trabalho não busca a completa solução dessas problematizações evidenciadas no capítulo, mas sim a validação da metodologia virtual, tanto para a criação do combustível principal de forma mais fisicamente consistente, quanto para a implementação da primeira modelagem de submecanismos poluentes no laboratório, validando o estudo de Cailler (2018). Outro pilar que norteia o estudo é a ênfase em redução de demanda computacional através de melhoria de algoritmos, em especial o uso de mínimos quadrados para resolução dos sistemas Eq. (3.44) e Eq. (3.47), de criação das propriedades intensivas dos produtos virtuais, da paralelização massiva de todas as etapas de otimização, melhoria de uso de ferramentas de otimização numérica a partir de técnicas de uso bem fundamentadas e, também, a demonstração das limitações conhecidas da modelagem pelo uso de conceitos termoquímicos e de transporte baseado em cinética química finita aplicados em uma chama 1D livre, auxiliando não só a criação do mecanismo virtual, mas também a criação de qualquer mecanismo cinético simplificado, pois as descrições e reduções dos erros associados à otimização podem ser extrapolados para quaisquer metodologias de otimização numérica associadas à uma chama livre pré-misturada unidimensional.

O projeto de pesquisa associado ao uso dessa ferramenta está em atual desenvolvimento, portanto elencar de forma clara cada um destes pontos do capítulo serve como um guia, de pesquisa e desenvolvimento, da ferramenta para uso interno do laboratório e externo da comunidade científica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta o resultado de cada etapa com uma maior descrição, trazendo resultados e apontando possíveis melhorias. Após a descrição procedural já implementadas por (ELIAS, 2023), o mecanismo satélite será apresentado, seus resultados e aplicações em uma chama no código MFSim de CFD. Concluída a apresentação da implementação do modelo satélite, algumas implementações extras do código explicitadas, em especial o início da automatização de criação de qualquer combustível baseado em hidrocarbonetos. Por fim, será feito um levantamento do fenômeno de *overfitting* das otimizações, evidenciando a necessidade de adicionar novas funções objetivos e variáveis de otimização na redução virtual.

4.1 ETAPA 1: BASE DE DADOS VIRTUAL

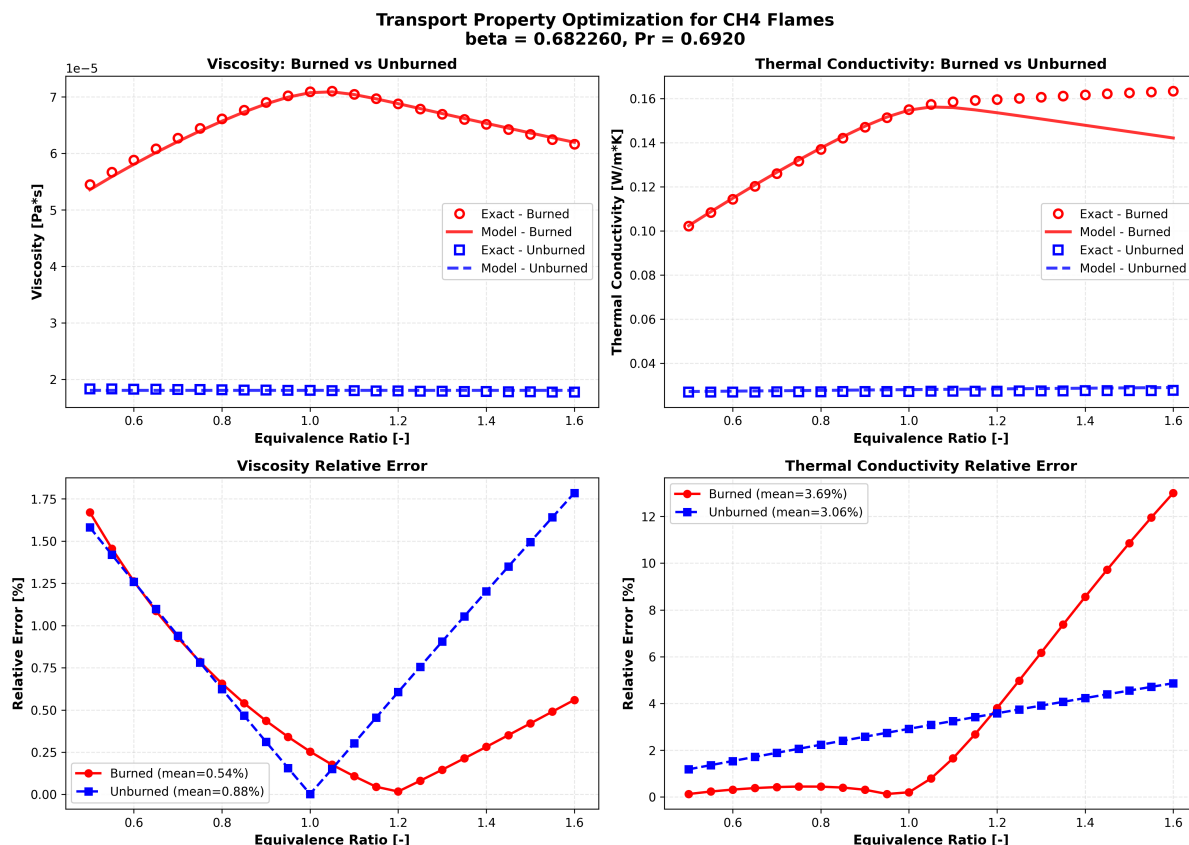
Ao início do procedimento, uma base de dados de chamas de referência devem ser criadas como base de resposta, portanto arquivos *CSV* são criados a partir da resposta no Cantera de uma chama de combustível CH_4 com ar atmosférico com $\phi = [0,5; 1,60]$. As temperaturas adiabáticas de chama são tabuladas, tanto quanto a composição final através de um equilíbrio de minimização de energia livre de Gibbs, as propriedades intensivas do gás queimado e seus coeficientes NASA7 também são salvos.

Os parâmetros de transporte β, Pr podem ser definidos ou otimizados. A partir de quatro objetivos, os valores de viscosidade e condutividade térmica, em condição de gás fresco e gás queimado (equilíbrio químico), demonstrado pela Fig. 4.1. Nota-se pela imagem que a forma de cúpula da viscosidade domina a forma de resposta da condutividade térmica, pela sua dependência na variável.

A Fig. 4.2 demonstra a evolução das propriedades em função da temperatura na chama pré-misturada de referência. A atual implementação de uma lei de potência pode ser revisitada em outro momento, mas, atualmente, ela cria uma dificuldade de capturar corretamente a condutividade térmica de razões de equivalência rica em oxigênio, tanto quanto pela frente de chama, portanto utiliza-se uma métrica de decomposição de função objetivo ASF (*Achievement Scalarizing Function*), que permite converter o problema de otimização multiobjetivo em um problema escalar único. A técnica pondera a distância de cada objetivo em relação a um ponto de referência ideal; ao atribuir pesos idênticos de 0,25 para cada uma das quatro métricas alvo, o método força um compromisso equilibrado, a qual retorna a solução da frente de Pareto condizente aos valores definidos para a decomposição.

A análise dos resultados da decomposição pela Fig. 4.3 reforça a facilidade de recuperar o resultado de viscosidade para as 4 configurações, podendo até ser retirada a função objetivo da viscosidade do gás fresco, sem que haja degradação na resposta. A maior fonte de erro é de

Figura 4.1: Comparação dos resultados de otimização de viscosidade e condutividade térmica (imagens superiores) com erros relativos (imagem inferior) para gás queimado (vermelho) e fresco (azul).



Fonte: Elaborado pelo autor.

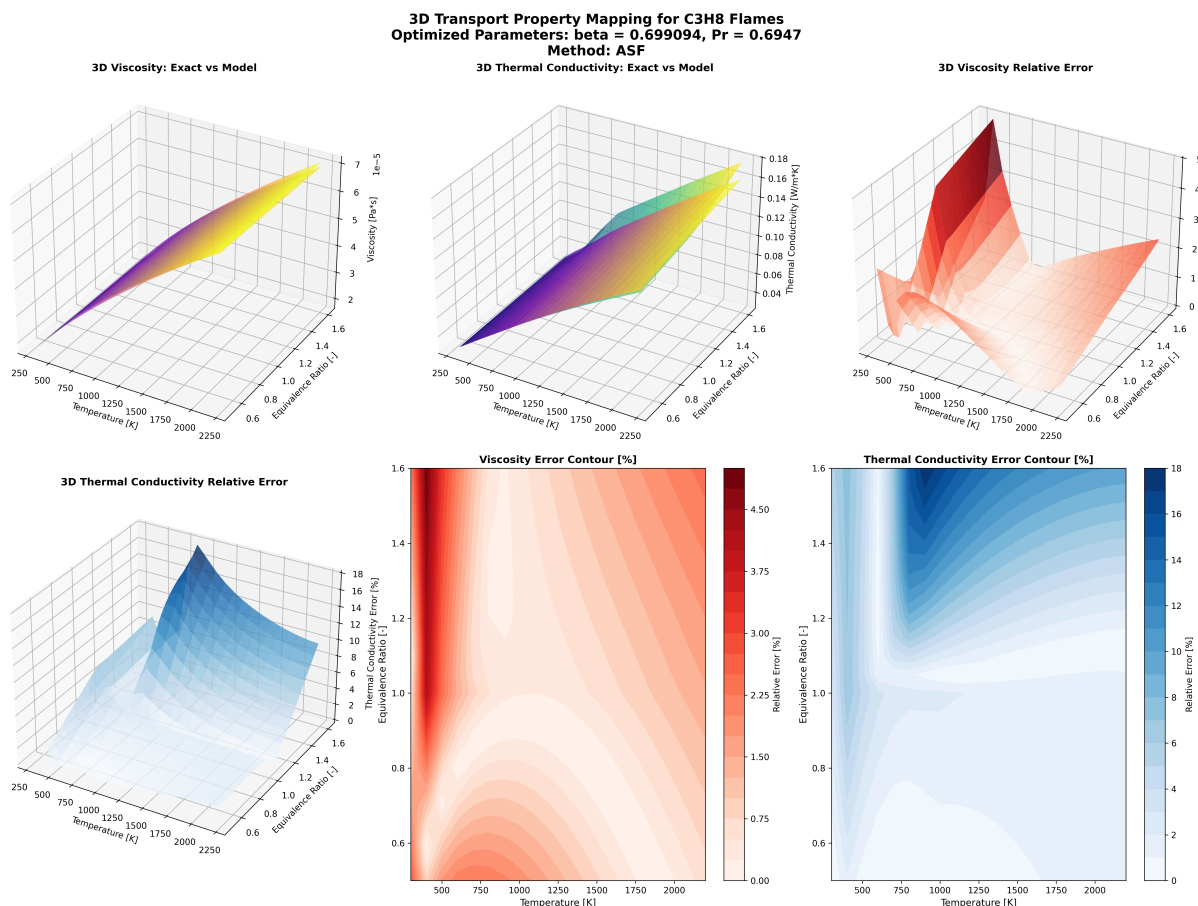
fato a condutividade térmica, que não pode ser recuperada pela lei de potência.

Definido o modelo de transporte, a próxima etapa consiste em recuperar as propriedades termodinâmicas dos produtos virtuais. Baseada nas espécies químicas de referência, o combustível, o oxidante e o diluente (F,Ox,D) terão os coeficientes termodinâmicos e massas moleculares iguais (CH₄, O₂, N₂). Seguindo a resolução do problema ALS demonstrada na seção 3.2.2.1, os coeficientes NASA7 e a composição mássica virtual dos gases queimados é definida. A Fig. 4.4(a) demonstra a comparação da mistura de gás queimado de referência em preto, e a linha tracejada vermelha a mistura virtual, em geral os resultados apresentarão esse esquema de coloração.

Já a Fig. 4.4(b) apresenta a solução da segunda parte do problema de mínimos quadrados da mistura virtual, descrito na seção 3.2.2.2. Portanto, 4 produtos virtuais, em composição de equilíbrio químico definido por α , somados às espécies do grupo A virtual queimado. Cada razão de equivalência é representada, para todos os coeficientes e massas moleculares.

Uma maneira simples de testar a coerência da resposta é a de comparar os valores finais de propriedades físicas. Os valores de c_p e h_{tot} , do equilíbrio gerado é comparado contra a referência, como apresentado na Fig. 4.5(a) e Fig. 4.5(b). Por fim, é salvo os dados de entalpia

Figura 4.2: Resultado de viscosidade e condutividade térmica em relação a razão de equivalência e temperatura da chama 1D de referência. Mapa de erros 3D para as condições frescas e queimadas.



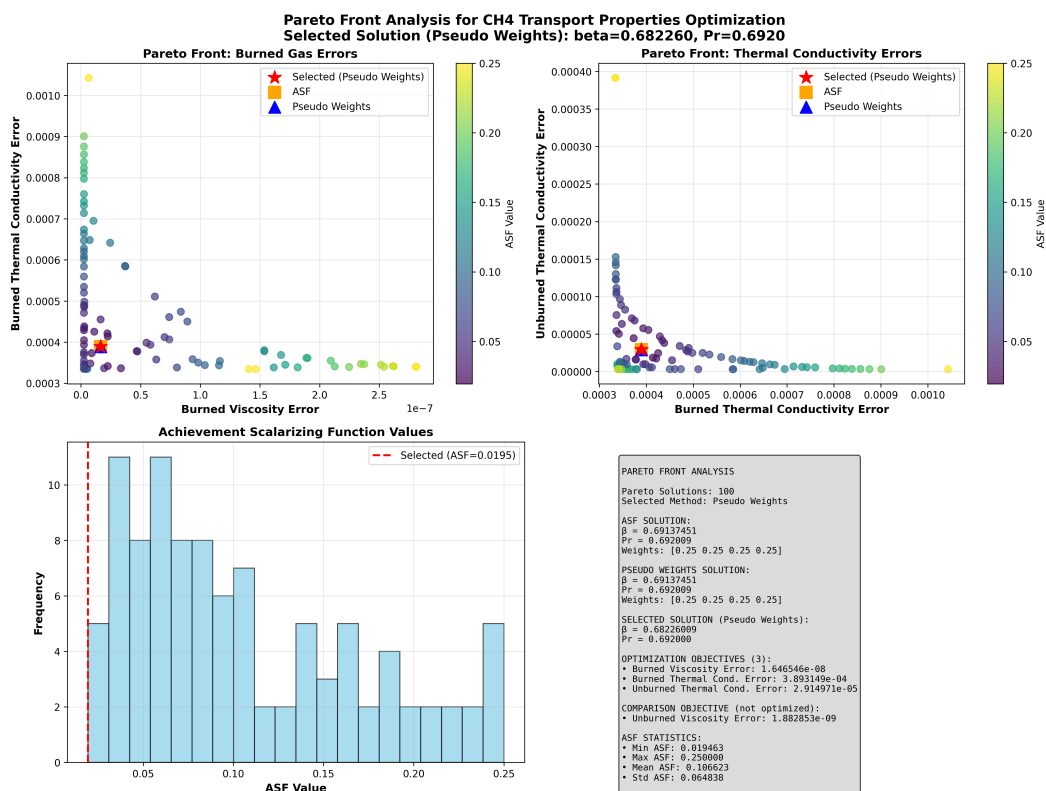
Fonte: Elaborado pelo autor.

de formação para definir a entalpia de formação da espécie Intermediário.

Como discutido brevemente na seção 3.5.2.2, a resolução de chama 1D livre de referência em relação aos valores obtido pelo equilíbrio de Gibbs podem apresentar discrepâncias. A resposta da entalpia é a mais afetada, os resultados atuais do trabalho representam a solução proposta por Cailler (2018) e Elias (2023), os quais optam por utilizar um esquema *mixture-averaged* para a difusão mássica. Independentemente do modelo utilizado para a chama de referência, o modelo virtual deverá, através da hipótese de Lewis unitário, recuperar a resposta do sistema 1D e de equilíbrio. A Fig. 3.9 demonstra o efeito de escolha de malha e do modelo de transporte na entalpia da chama de referência, afetando as respostas da Fig. 4.5, nota-se que uma outra lacuna de validação pode ser adicionada, a comparação separada da entalpia sensível e entalpia de formação, ao contrário de somente a entalpia total, o qual pode mascarar outras fontes de erros.

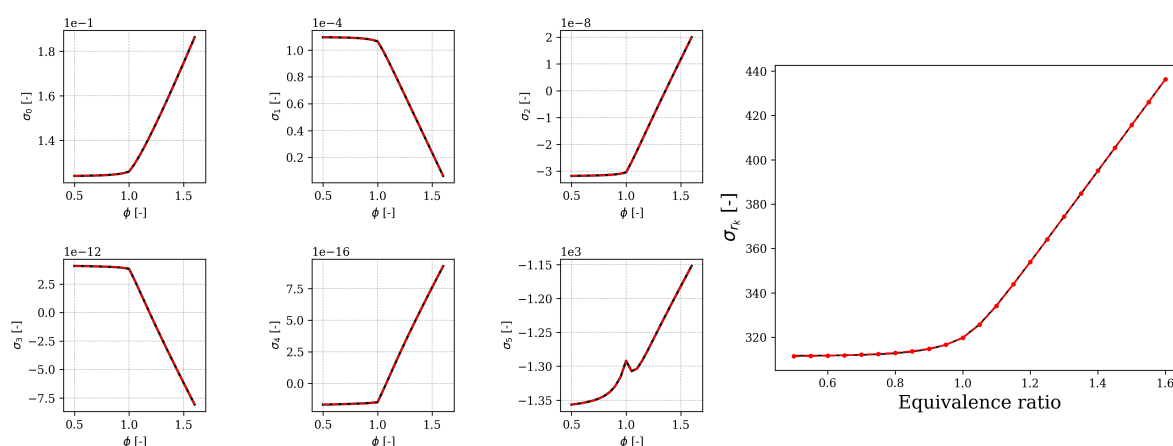
Para objetivo de uma melhor comparação direta com as referências, optou-se por limitar a malha com intuito de evidenciar problemas existentes com a atual aplicação. Apesar dessas discrepâncias existirem, a resposta do modelo ainda é válida, a Fig. 4.6 exemplifica uma análise

Figura 4.3: Estudo da decomposição por ASF dos erros da otimização multiobjetivo de transporte com seus dados estatísticos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

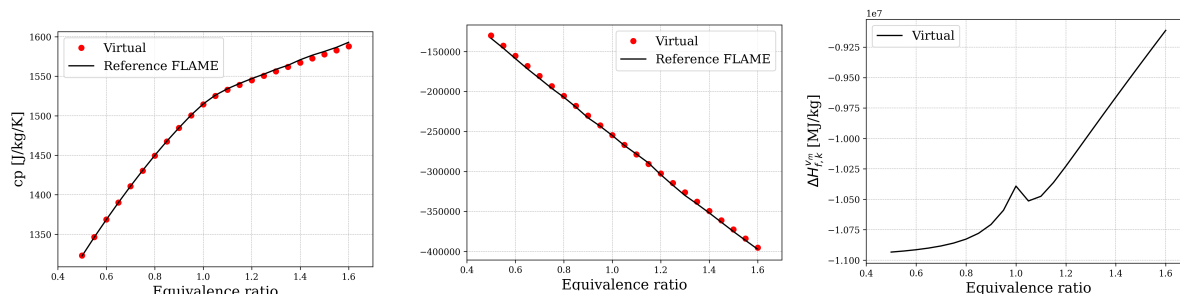
Figura 4.4: Resultado das propriedades virtuais σ e σ_r de CH₄ utilizando a metodologia ALS e mínimos quadrados respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

de igualdade de entalpia total entre gases frescos e queimados, com a resposta obtida a temperatura adiabática de chama da mistura. Esta é outra etapa de validação da redução virtual, caso alguma das propriedades até então definidas não sejam coerentes, visualmente ou através dos

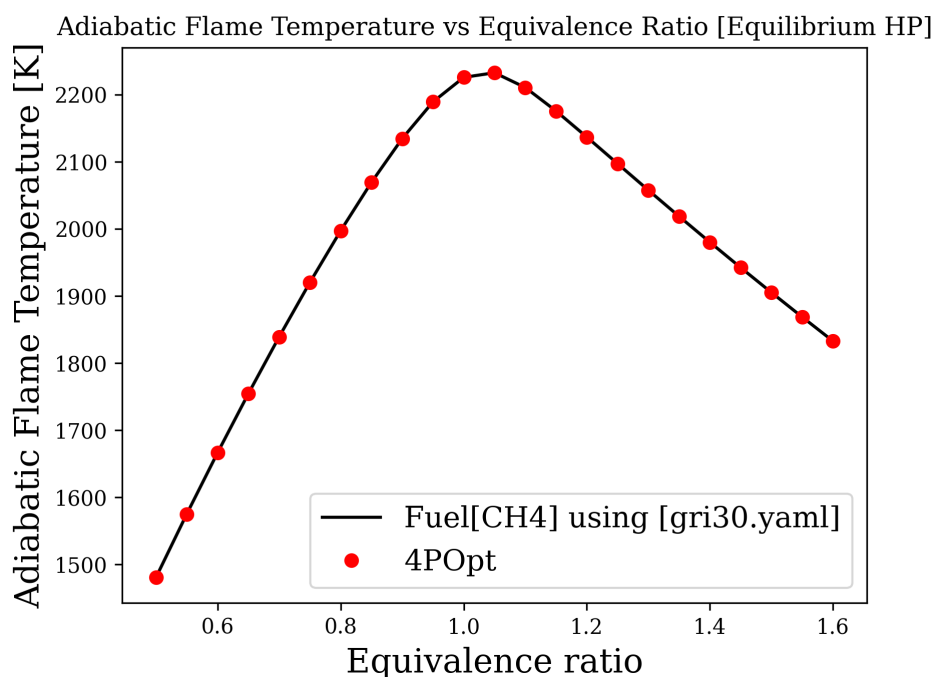
Figura 4.5: Comparação entre valores dos valores de referência (preto) e virtual (vermelho) para c_p e h da mistura queimada. Resultado da entalpia de formação dos produtos (direita em preto). Resultados por razão de equivalência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

resíduos dos erros, os limites de procura, o número de produtos, ou até a chama de referência criada podem apresentar problemas, e devem ser alterados.

Figura 4.6: Comparação entre as temperaturas adiabáticas de chama calculadas para a mistura virtual e de referência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após a tabulação das propriedades completas dos gases queimados e dos gases frescos, algumas propriedades devem ser tabuladas como exigências de outras etapas futuras. Caso não seja otimizado na etapa 2 a entalpia de formação e massa molecular do intermediário, eles devem ser definidos previamente, como discutido na seção 3.2.4. Novamente, a atual implementação utilizará da metodologia original, com as propriedades da espécie I definidas e não

otimizadas.

A tabulação utilizada deve ser coerente com alguma métrica invariável ao decorrer da chama, portanto ou a fração de mistura ou a razão de equivalência deve ser utilizada, mas, como o valor de fração mássica do Nitrogênio molecular não é alterado ao decorrer da chama virtual, ele também pode ser utilizado, mas a extrapolação desta afirmação ainda é incerta no CFD.

Por fim, as constantes de equilíbrio entre concentrações molares para os poluentes, como descrito na seção 3.3, devem ser definidas nesta etapa. Opta-se em utilizar o resultado da constante de equilíbrio calculada no sistema em equilíbrio químico de Gibbs, esta definição não apresenta problemas, mas pode vir a modelar objetivos inatingíveis. Como discuto por Heywood (2018), o tempo de residência de poluentes baseados em nitrogênio é muito superior aos baseados em carbono, gerando compostos de NOx constantemente em uma chama 1D de 5 metros, como demonstrado por Maio (2020), sendo que a produção de poluente como CO entra em equilíbrio em menos de 1 metro. Este fato abre uma possível discussão, sobre a definição das constantes de equilíbrio diretamente do equilíbrio de Gibbs, inatingível para certos poluentes, ou através do último ponto na chama, um objetivo atingível mas possivelmente insuficiente para a extrapolação da chama 1D. A Tab. 4.1 apresenta estas discrepâncias, nota-se que os valores constante de equilíbrio de CO ficam próximos em relação ao equilíbrio de Gibbs, principalmente quando o tamanho do domínio físico é de 3,6 m, já os valores do poluente de NO conseguem se aproximar do valor esperado pelo equilíbrio, mas fora da condição estequiométrica eles ainda divergem, isto não impede a criação do mecanismo poluente de NO, mas podem apresentar como dificuldades numéricas de otimização.

4.2 ETAPA 2: OTIMIZAÇÃO DO COMBUSTÍVEL PRINCIPAL VIRTUAL

Após completada a primeira etapa de criação da redução virtual, o próximo passo abrange a otimização dos parâmetros cinéticos e as propriedades intensivas da espécie intermediária, conforme as variáveis descritas na seção 3.4.1.1 e 3.4.1.2.

A otimização presente, e demonstrada através da Fig. 4.7, fora feita com uma otimização mono-objetivo utilizando o algoritmo genético como otimizador. A função objetivo apresenta uma ponderação de $w_i = [0,9;0,0925;0,0075]$ para as métricas de erro iguais a $f_i = (T, Sl, HRR)$ através de norma L_2 de erro. Apesar de não utilizar a metodologia proposta multiobjetivo, os resultados desta análise servem de comparação direta à metodologia original, a adição da taxa de liberação de calor apresentou uma taxa de convergência maior para a otimização, o qual iniciou os estudos do uso de outras funções para otimização, tanto quanto o como utilizar funções de decomposição para automaticamente definir o melhor indivíduo baseado na facilidade ou não de se otimizar uma métrica ao decorrer da otimização.

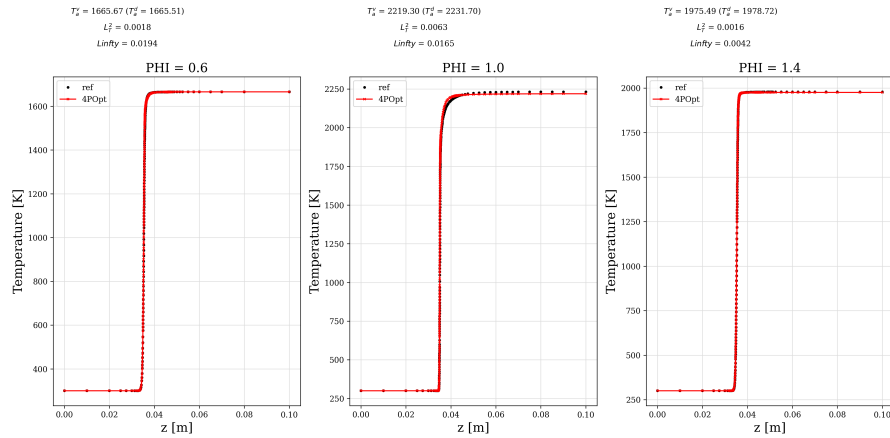
Tabela 4.1: Variação da constante de equilíbrio (K_c) em função da razão de equivalência (ϕ)

Razão de Eq. (ϕ)	Constante de Equilíbrio (K_c)					
	NO (10 cm)	NO (3,6 m)	NO (Gibbs)	CO (10 cm)	CO (3,6 m)	CO (Gibbs)
0,50	$2,21 \times 10^{-5}$	$2,17 \times 10^{-5}$	$4,65 \times 10^{-6}$	$1,09 \times 10^0$	$1,50 \times 10^0$	$1,49 \times 10^0$
0,55	$4,84 \times 10^{-5}$	$2,57 \times 10^{-5}$	$8,10 \times 10^{-6}$	$1,20 \times 10^0$	$1,65 \times 10^0$	$1,64 \times 10^0$
0,60	$1,01 \times 10^{-4}$	$3,19 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^0$	$1,83 \times 10^0$	$1,82 \times 10^0$
0,65	$1,90 \times 10^{-4}$	$4,28 \times 10^{-5}$	$2,48 \times 10^{-5}$	$1,54 \times 10^0$	$2,05 \times 10^0$	$2,04 \times 10^0$
0,70	$3,11 \times 10^{-4}$	$6,16 \times 10^{-5}$	$4,36 \times 10^{-5}$	$1,77 \times 10^0$	$2,31 \times 10^0$	$2,31 \times 10^0$
0,75	$3,76 \times 10^{-4}$	$9,76 \times 10^{-5}$	$7,75 \times 10^{-5}$	$2,08 \times 10^0$	$2,66 \times 10^0$	$2,65 \times 10^0$
0,80	$3,55 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-4}$	$1,40 \times 10^{-4}$	$2,47 \times 10^0$	$3,12 \times 10^0$	$3,11 \times 10^0$
0,85	$3,21 \times 10^{-4}$	$2,65 \times 10^{-4}$	$2,58 \times 10^{-4}$	$3,02 \times 10^0$	$3,75 \times 10^0$	$3,74 \times 10^0$
0,90	$2,97 \times 10^{-4}$	$4,71 \times 10^{-4}$	$4,90 \times 10^{-4}$	$3,85 \times 10^0$	$4,70 \times 10^0$	$4,68 \times 10^0$
0,95	$3,06 \times 10^{-4}$	$9,78 \times 10^{-4}$	$9,70 \times 10^{-4}$	$5,17 \times 10^0$	$6,28 \times 10^0$	$6,22 \times 10^0$
1,00	$4,02 \times 10^{-4}$	$2,02 \times 10^{-3}$	$2,01 \times 10^{-3}$	$7,50 \times 10^0$	$9,24 \times 10^0$	$9,08 \times 10^0$
1,05	$5,80 \times 10^{-4}$	$4,33 \times 10^{-3}$	$4,21 \times 10^{-3}$	$1,19 \times 10^1$	$1,57 \times 10^1$	$1,52 \times 10^1$
1,10	$7,85 \times 10^{-4}$	$7,68 \times 10^{-3}$	$7,56 \times 10^{-3}$	$2,04 \times 10^1$	$3,01 \times 10^1$	$2,90 \times 10^1$
1,15	$7,45 \times 10^{-4}$	$1,08 \times 10^{-2}$	$1,11 \times 10^{-2}$	$3,46 \times 10^1$	$5,71 \times 10^1$	$5,46 \times 10^1$
1,20	$5,35 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,36 \times 10^{-2}$	$6,10 \times 10^1$	$1,11 \times 10^2$	$1,05 \times 10^2$
1,25	$3,22 \times 10^{-4}$	$9,17 \times 10^{-3}$	$1,49 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^2$	$2,18 \times 10^2$	$2,07 \times 10^2$
1,30	$1,62 \times 10^{-4}$	$5,09 \times 10^{-3}$	$1,51 \times 10^{-2}$	$2,24 \times 10^2$	$4,47 \times 10^2$	$4,29 \times 10^2$
1,35	$8,38 \times 10^{-5}$	$2,09 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-2}$	$4,75 \times 10^2$	$9,87 \times 10^2$	$9,46 \times 10^2$
1,40	$4,11 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-4}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$1,09 \times 10^3$	$2,36 \times 10^3$	$2,25 \times 10^3$
1,45	$2,29 \times 10^{-5}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,16 \times 10^{-2}$	$2,90 \times 10^3$	$6,27 \times 10^3$	$5,90 \times 10^3$
1,50	$1,31 \times 10^{-5}$	$5,34 \times 10^{-5}$	$9,65 \times 10^{-3}$	$8,58 \times 10^3$	$1,86 \times 10^4$	$1,74 \times 10^4$
1,55	$7,32 \times 10^{-6}$	$1,51 \times 10^{-5}$	$7,62 \times 10^{-3}$	$2,85 \times 10^4$	$6,40 \times 10^4$	$5,99 \times 10^4$
1,60	$3,97 \times 10^{-6}$	$5,10 \times 10^{-6}$	$5,65 \times 10^{-3}$	$1,16 \times 10^5$	$2,71 \times 10^5$	$2,49 \times 10^5$

Fonte: Elaborado pelo autor.

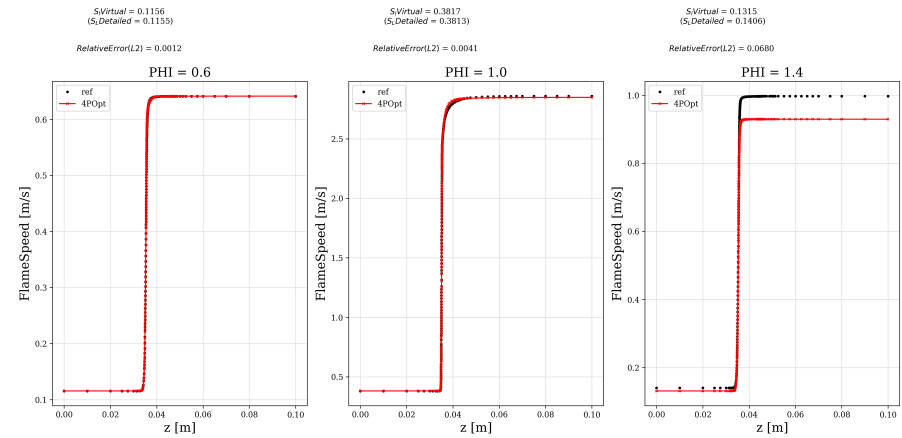
Figura 4.7: Perfis das propriedades físicas da otimização de 3 chamas. Chama de referência (pontos pretos) vs. chama otimizada (linha e quadrado vermelhos), para $\phi = [0,6; 1,0; 1,4]$

(a) Perfis de Temperatura Etapa 2



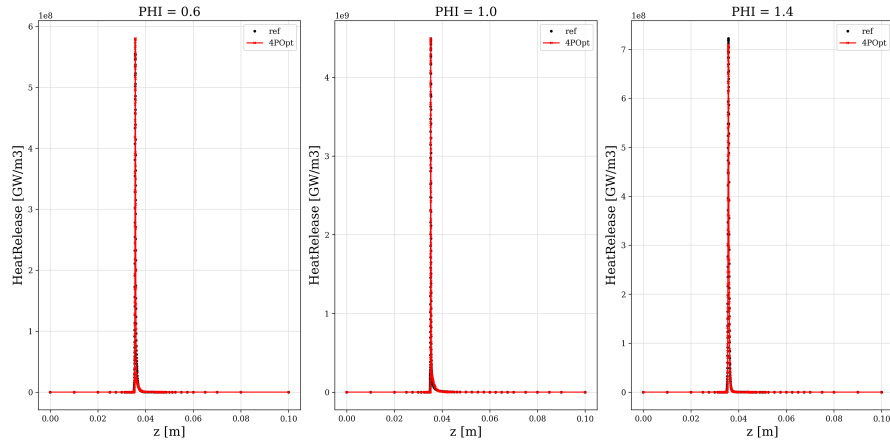
Fonte: Elaborado pelo autor.

(b) Perfis de Velocidade Axial Etapa 2



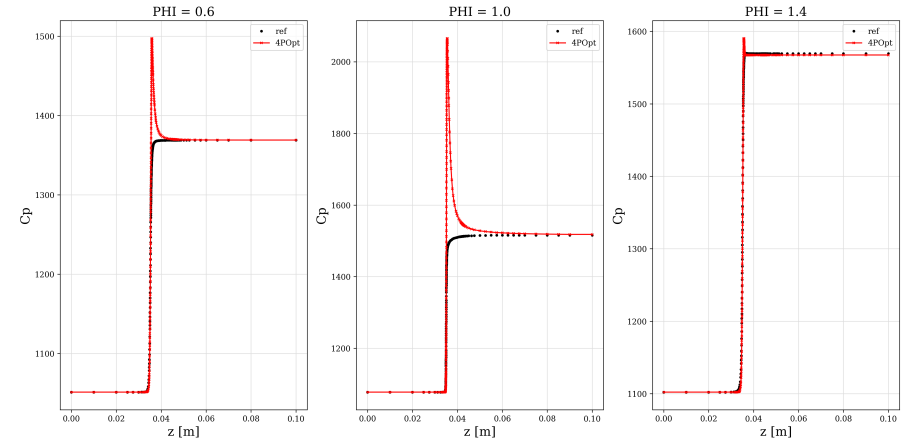
Fonte: Elaborado pelo autor.

(c) Perfis de Taxa de Liberação de Calor Etapa 2



Fonte: Elaborado pelo autor.

(d) Perfis de Capacidade Calorífica Etapa 2

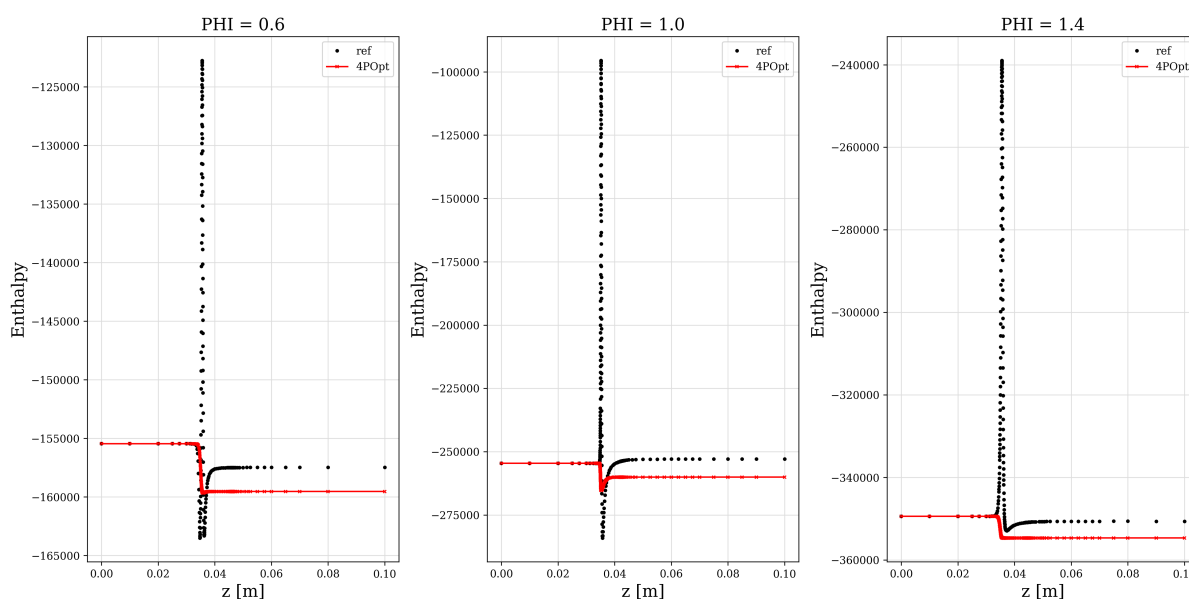


Fonte: Elaborado pelo autor.

De uma forma quantitativa e qualitativa, os resultados apresentam uma ótima resposta do sistema, para as funções otimizadas. Os perfis de temperatura apresentam curvaturas análogas à referência, com temperatura final muito próxima da esperada, tanto quanto a velocidade laminar da chama e as velocidades axiais de cada ponto da chama, antes e após a expansão, não havendo a total convergência somente na chama rica em combustível com $\phi = 1,40$. A taxa de liberação de calor também apresenta uma ótima resposta, capturando um resultado próximo aos demonstrados por Cailler (2018).

Apesar destas quantidades serem corretamente recuperadas, a análise da resposta do perfil de capacidade calorífica específica demonstra uma resposta não usual. Na frente de chama, um valor de capacidade específica quase em dobro do esperado foi otimizado indiretamente. Ao trazer à análise a Fig. 4.8, nota-se que há uma discrepância na entalpia total entre o início e o final da chama, tanto quanto na referência criada.

Figura 4.8: Comparação dos perfis de entalpia da etapa 2 otimizada, malha pouco refinada com efeitos adversos de entalpia.



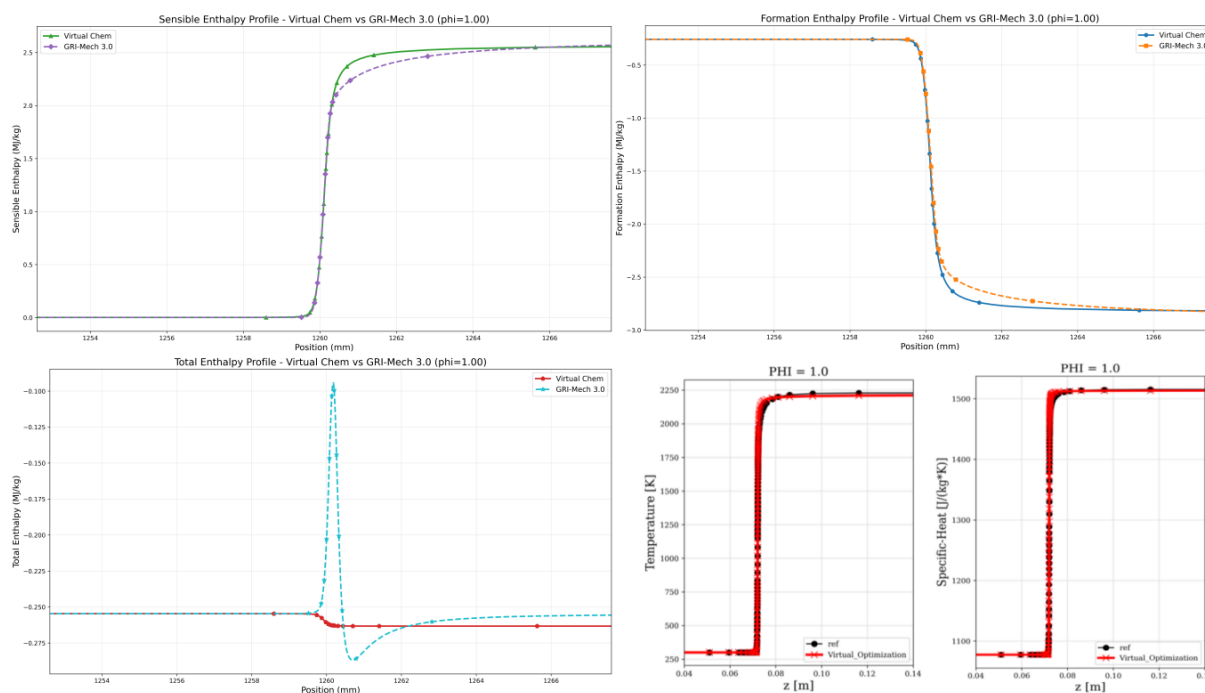
Fonte: Elaborado pelo autor.

A seção 3.5.2.2 apresenta a análise de malha que deveria ser feita para que não haja erros na resposta, mas é de suma importância definir que este erro de c_p da chama não advém da malha, mas sim da resposta do sistema, o qual foi otimizado para atingir o melhor perfil de temperatura, velocidade laminar e HRR possível.

Para isolar a fonte do *overfitting* de c_p , uma análise corroborante é feita, otimizando o mecanismo a partir das funções $f_i = (T, Sl, c_p)$, a curvatura da temperatura não é mais obtida tão bem quanto na análise da etapa 2 acima. Apesar de evidenciar esta perda na acurácia da função, ao isolar as entalpias sensíveis e de formação, nota-se que o mecanismo virtual libera energia de uma forma muito abrupta, de maneira análoga à um mecanismo de 1 passo global,

remetendo ao aumento explosivo da temperatura em Fig. 3.7(a). O maior contribuinte a este efeito, é o processo extremamente exotérmico definido pela criação da espécie Intermediário, já que sua entalpia de formação é definida como a mesma dos produtos queimados virtuais. Resumidamente, a liberação de calor é feita diretamente através da reação R₁, sem liberação extra de calor na reação R₂.

Figura 4.9: Demonstração das entalpias sensíveis, de formação e total ao decorrer uma chama virtual e de referência com malha mais refinada. Resultado utilizando a chama otimizada (a partir de malha mal refinada) do canto inferior direito.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A resposta de um c_p artificialmente alta se dá pela absorção da energia como entalpia sensível, se comportando como um *buffer*, ou uma certa esponja temporária de energia, amortecendo a resposta da temperatura. Após o consumo da espécie intermediária, o valor de c_p retorna aos níveis esperados, causando um atraso no aumento da temperatura na frente de chama, com o intuito de obter o formato suave de cúpula de seu perfil.

Retornando à resposta da redução, apesar de a taxa de liberação de calor estar correta, o aumento de temperatura é artificialmente amortecido pelo alto valor de c_p , enquanto o leve erro na temperatura final pode ser associado à pequena perda de entalpia do gás queimado, em relação ao gás fresco.

Uma suposição deve ser feita, como discutido na seção 3.5.2.2, a etapa de validação dessas propriedades após a criação do mecanismo no trabalho de Cailler (2018) não foi demonstrado, portanto assume-se que este efeito é existente no trabalho original, portanto os passos sucessores da criação das 3 chamas é ainda válido. Com as taxas cinéticas e os coeficientes

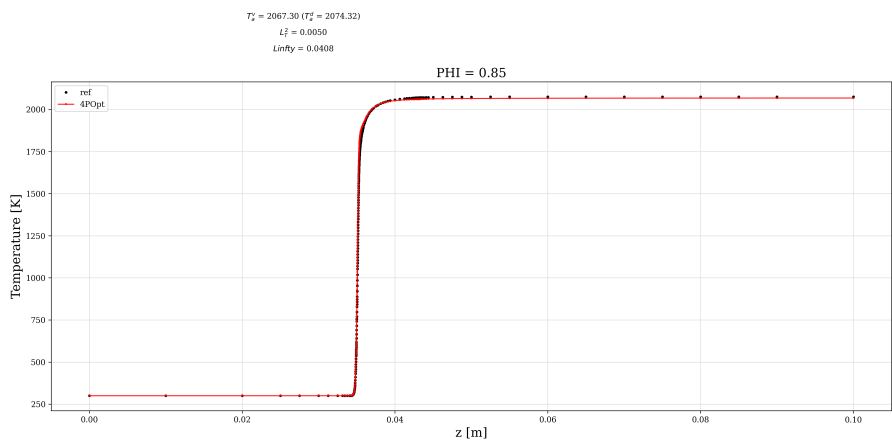
NASA7 do intermediário definidos, a próxima etapa é a de otimização dos demais ϕ do mecanismo.

4.2.1 Etapa 2b: Otimização ponto a ponto (PBP)

Aplicando a metodologia descrita na seção 3.4.1.2, os demais ϕ são otimizados a partir da mesma função objetiva. Cada ponto é individualmente otimizado, a partir de suas funções de correção, sendo elas tabuladas para o uso futuro. A demonstração das imagens de todos os ϕ_{PBP} não será feita, Cailler (2018) já apresentou tais resultados, opta-se por demonstrar os perfis de $\phi_{PBP} = [0,85; 1,50]$, respectivamente pelas imagens Fig. 4.10 e Fig. 4.11. Estes exemplos apresentam a capacidade de extrapolação do mecanismo para um ponto de ϕ entre 2 chamadas otimizadas na etapa 2, e uma chamada com ϕ fora deste limite definido.

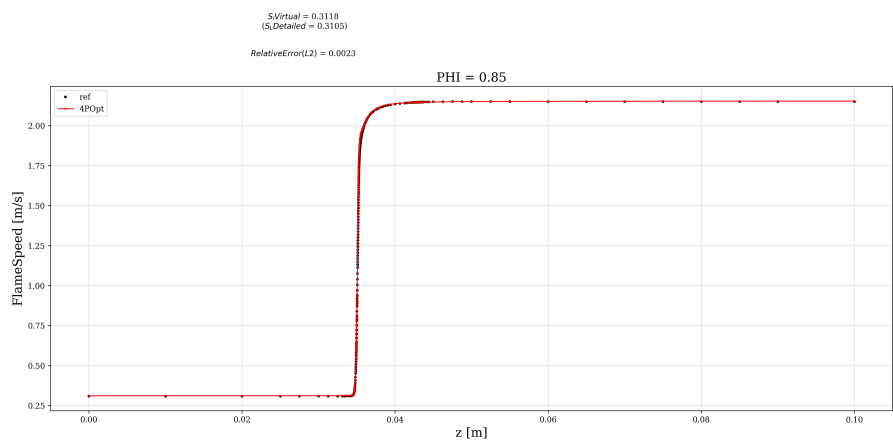
Figura 4.10: Perfis das propriedades físicas da otimização PBP $\phi = 0,85$. Chama de referência (pontos pretos) vs. chama otimizada (linha e quadrado vermelhos).

(a) Perfil de temperatura etapa PBP: $\phi = 0,85$



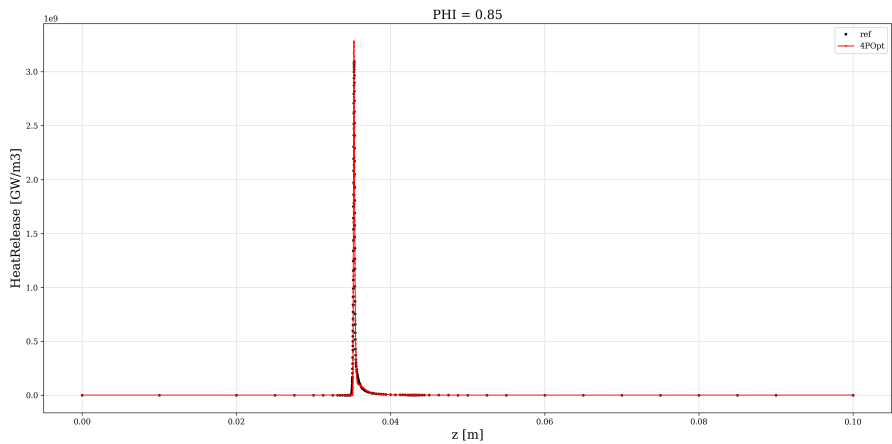
Fonte: Elaborado pelo autor.

(b) Perfil de velocidade axial etapa PBP: $\phi = 0,85$



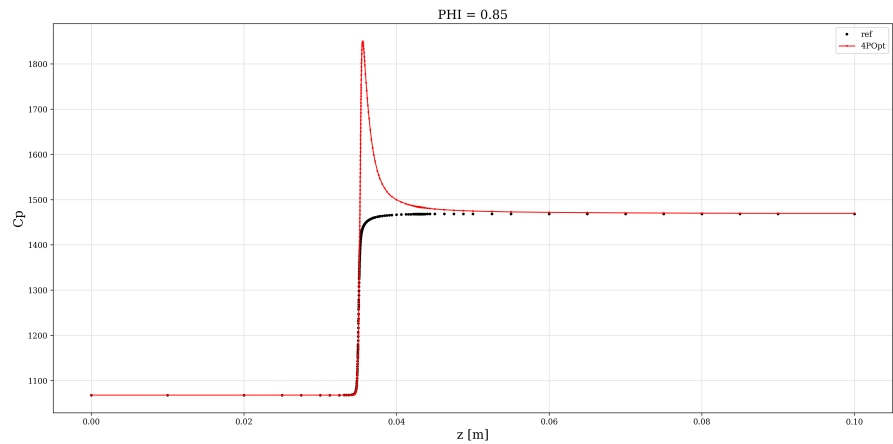
Fonte: Elaborado pelo autor.

(c) Perfil de taxa de liberação de calor etapa PBP: $\phi = 0,85$



Fonte: Elaborado pelo autor.

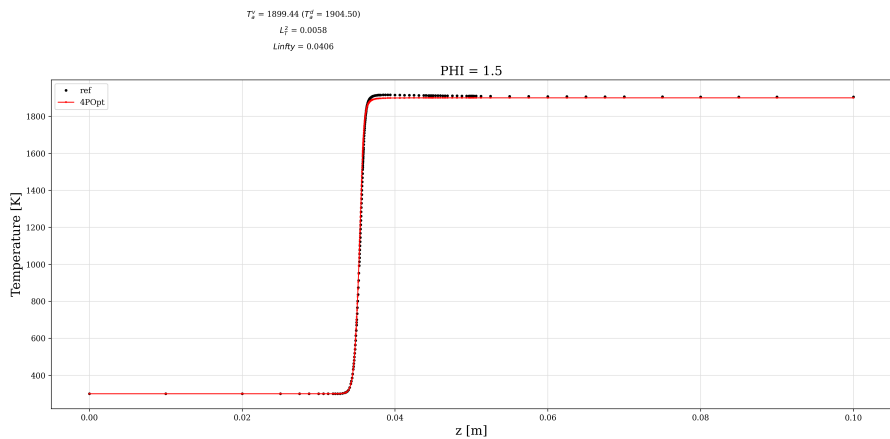
(d) Perfil de capacidade calorífica etapa PBP: $\phi = 0,85$



Fonte: Elaborado pelo autor.

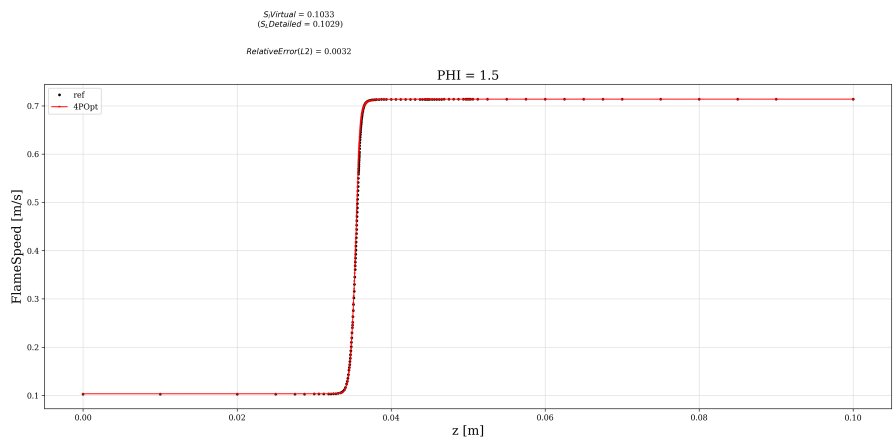
Figura 4.11: Perfis das propriedades físicas da otimização PBP $\phi = 1,50$. Chama de referência (pontos pretos) vs. chama otimizada (linha e quadrado vermelhos).

(a) Perfil de temperatura etapa PBP: $\phi = 1,50$



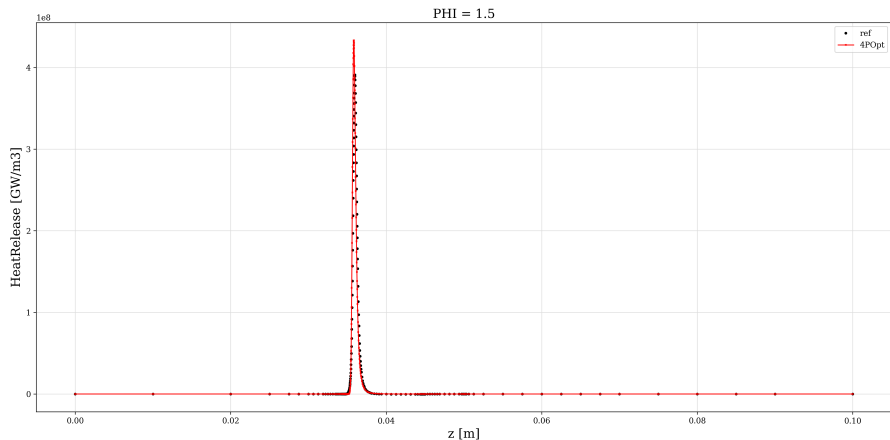
Fonte: Elaborado pelo autor.

(b) Perfil de velocidade axial etapa PBP: $\phi = 1,50$



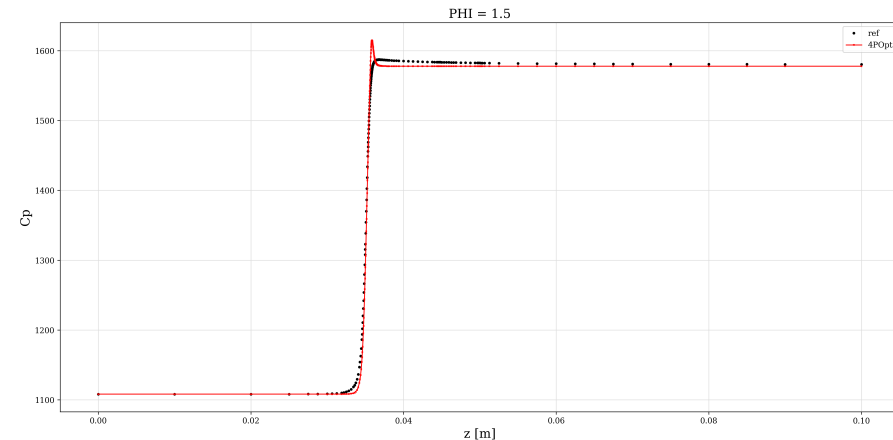
Fonte: Elaborado pelo autor.

(c) Perfil de taxa de liberação de calor etapa PBP: $\phi = 1,50$



Fonte: Elaborado pelo autor.

(d) Perfil de capacidade calorífica etapa PBP: $\phi = 1,50$



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos na otimização ponto por ponto apresentam respostas físicas muito próximas das chamas principais. Mesmo que a resposta da chama de $\phi = 1,40$ não tenha obtido uma resposta próxima do esperado para a velocidade de chama laminar, a otimização de $\phi = 1,50$ conseguiu obter esta propriedade. Apesar de um resultado contra intuitivo, a otimização de 2 variáveis dos PBP são muito mais fáceis de otimizar em relação às 3 chamas principais. O resultado inesperado demonstra a robustez do método, que apesar de um ponto dos 23 definidos não obtenha uma resposta coerente, a otimização dos indivíduos próximos dele não necessariamente apresentará um erro, já que otimizações independentes são feitas.

Uma das hipóteses de que há necessidade de 3 pontos principais a serem otimizados antes de que os PBP sejam feito ainda é envolta de dúvidas, seria possível a otimização de um ponto de referência, como $\phi = 1,00$, suficiente para definir os parâmetros mínimos da espécie intermediária, isolando as funções de correção da cinética para serem todas feitas de forma PBP? No momento não há uma resposta definida, mais testes podem ser feitos, em especial a criação de um mecanismo com somente um ponto principal.

Com a finalização da criação do combustível principal virtual, seus parâmetros otimizados e ademais tabulações feitas, são salvos os perfis de temperatura, massa molecular ou concentração molar, da densidade específica, do fluxo mássico, de c_p e de h .

4.3 ETAPA 3: OTIMIZAÇÃO DO SUBMECANISMO POLUENTE SATÉLITE

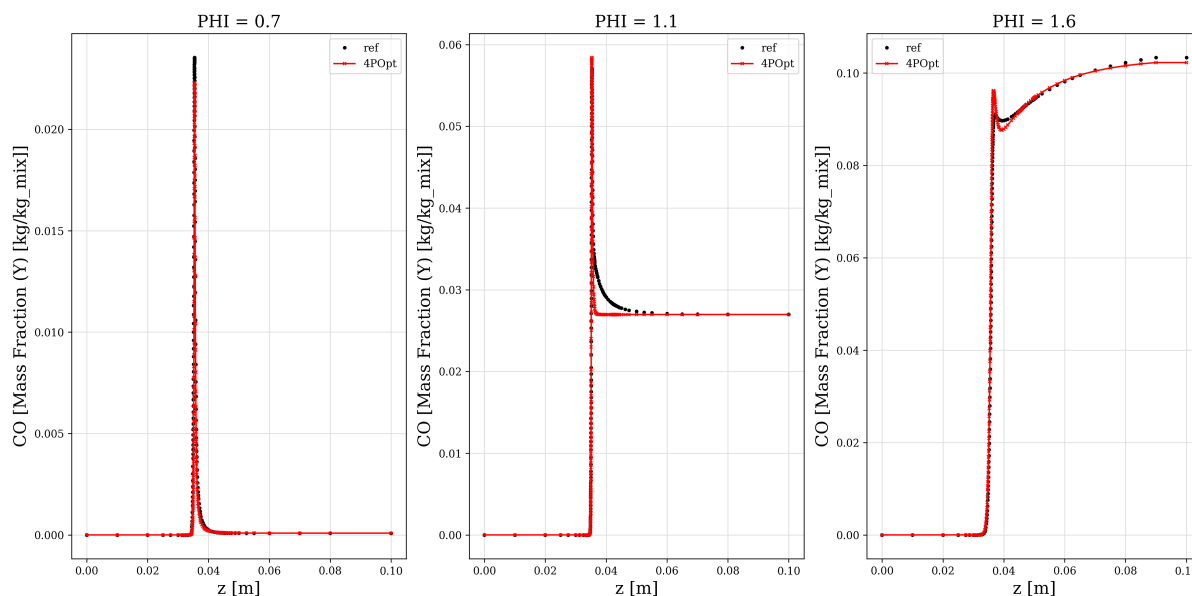
Finalizada a criação do mecanismo principal do combustível virtual, o último passo atualmente definido para o mecanismo virtual se dá pela criação de um submecanismo satélite. Cada poluente é criado separadamente, através de reações específicas que a constituem, o modelo de poluente CO foi demonstrado por Cailler *et al.* (2017), implementação principal do atual trabalho. Apesar de outras aplicações, principalmente o satélite de NO por Maio (2020), ainda estarem em desenvolvimento, a mesma construção da etapa 3 é utilizada, independentemente da escolha do poluente.

Como a única função objetivo deste passo é o perfil de fração mássica de CO ao decorrer a chama, esta otimização é mono-objetivo, portanto um otimizador de algoritmo genético é utilizado, sem perda de eficiência de busca por número de objetivos. Apesar deste fato, o uso de norma L_2 apresentou uma resposta qualitativamente pior que o uso da função de erro de métrica de Wasserstein, este ponto não será apresentado diretamente, a norma L_2 é utilizada na otimização e o ponto só elencado para demonstrar que possa existir métricas mais interessantes de erro para quantificar os fenômenos químicos envolvidos na otimização de mecanismos cinéticos.

Através da customização de um reator de queima do tipo *burner* do Cantera, uma chama estabilizada em queimador, é utilizada para mais facilmente impor os perfis salvos na etapa 2b. Apesar de não necessariamente ser preciso esta configuração, ela apresenta algumas facilidades, principalmente pela definição do valor de fluxo mássico, não sendo uma resposta do sistema resolvido. Uma mesma separação é feita para a otimização em etapas 2 e 2b para o

submecanismo, a Fig. 4.12 apresenta a resposta final da otimização.

Figura 4.12: Comparação dos perfis de fração mássica de CO para a etapa de 3 chamas: $\phi = [0, 7; 1, 10; 1, 60]$



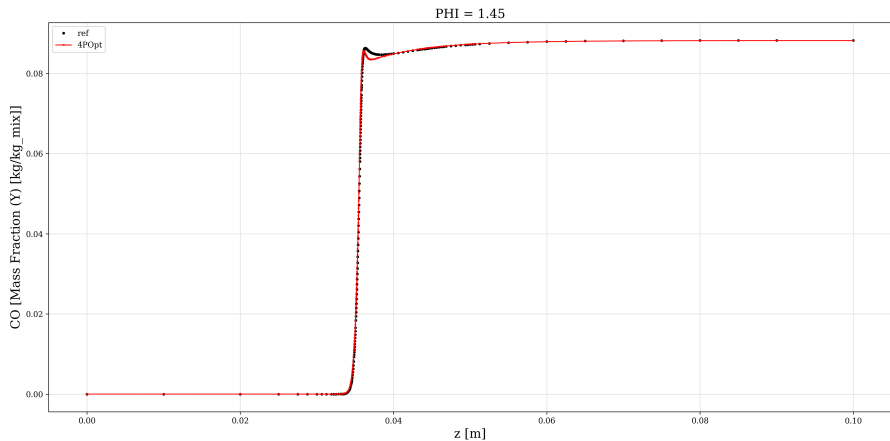
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados demonstrados de CO apresentam as mesmas respostas esperadas do modelo de Cailler (2018), com ponto próximo da estequiometria apresentando uma desconexão entre os modelos após o pico de produção, para o $\phi = 0,7$ o pico é capturado, e $\phi = 1,6$ apresenta uma pico e vale pequenos, que apresentam dificuldades de capturar de maneira correta. Nota-se que os ϕ utilizados na criação de 3 chamas não correspondem ao utilizado na etapa 2, esta escolha foi deliberada, com intuito de demonstrar que não é explicitamente necessário a reutilização dos ϕ entre etapas, mas os efeitos de tal escolha não é conhecido.

Para os resultados PBP do submecanismo satélite, existem algumas inconsistências qualitativas, a Fig. 4.13 demonstra alguns pontos otimizados com respostas desta forma. Para a primeira imagem de Fig. 4.13(a), os altos valores de ϕ apresentam um pequeno pico, antes de uma queda de mesmo tamanho, crescendo monotonicamente até seu valor final definido pela constante de equilíbrio, caso atingido no domínio. Para um $\phi = 1,25$, a Fig. 4.13(b) apresenta uma das respostas mais condizentes com a referência, não apresentando nada de notável além de um exemplo de captura total do perfil. Ao contrário, a resposta de $\phi = 0,90$ da Fig. 4.13(c) recupera um pico de CO muito superior ao esperado, mesmo que em uma faixa espacial muito pequena, não foi possível recuperar o pico desta razão de equivalência e outras de valor próximo. Por fim, a chama de $\phi = 0,50$ apresenta uma resposta também inesperada, um deslocamento horizontal da resposta do satélite CO em relação a sua referência.

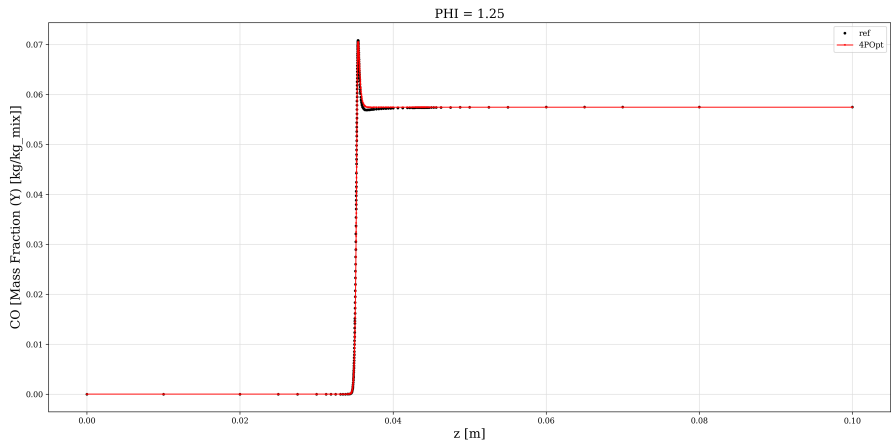
Figura 4.13: Comparação dos perfis de frações mássicas de CO otimizadas, virtual (linha vermelha) e de referência (preto).

(a) Perfil de fração mássica: $\phi = 1,45$



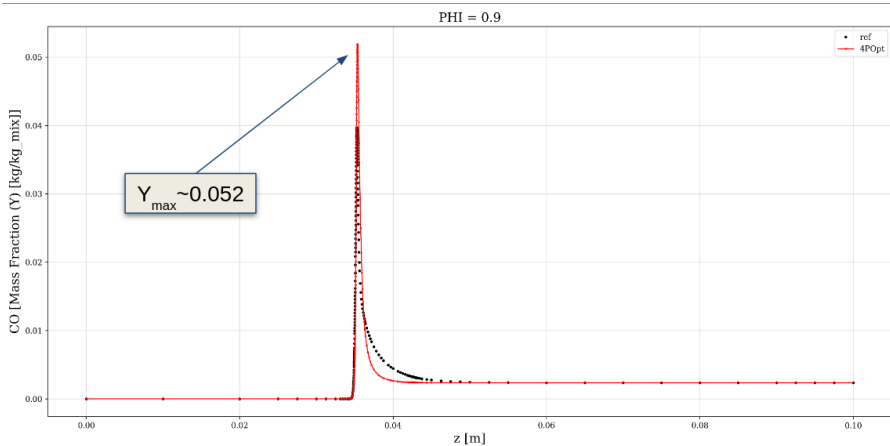
Fonte: Elaborado pelo autor.

(b) Perfil de fração mássica: $\phi = 1,25$



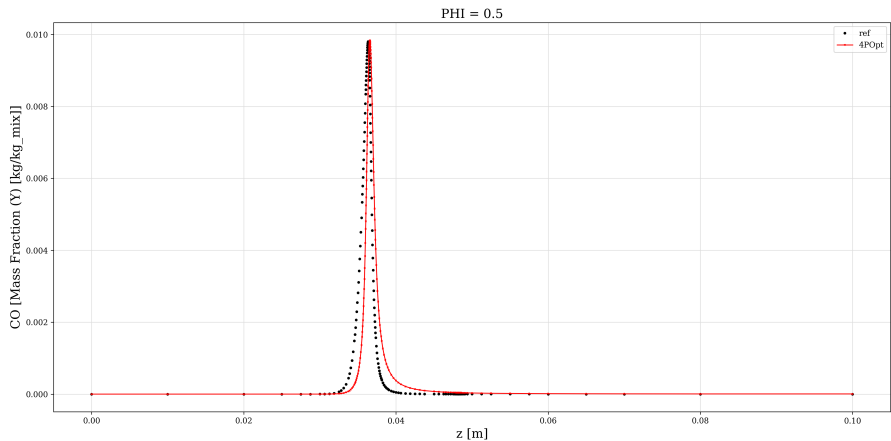
Fonte: Elaborado pelo autor.

(c) Perfil de fração mássica: $\phi = 0,90$. Evidenciando o pico de fração mássica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

(d) Perfil de fração mássica: $\phi = 0,50$

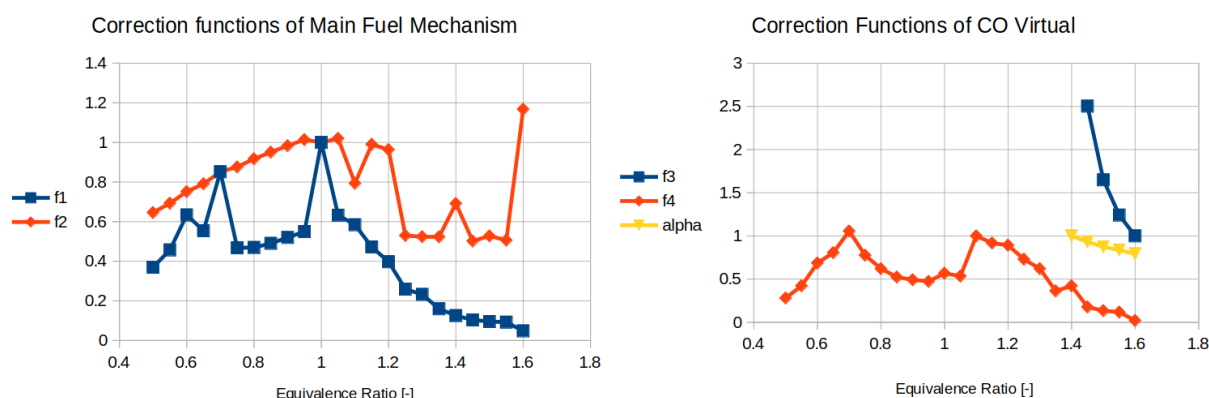


Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir da completa otimização dos PBP do submecanismo satélite, tabula-se as funções de correção, como demonstrada na Fig. 4.14. Como discutido na seção 3.4.1.2, antes de serem utilizados no CFD deve ser feita alguma interpolação linear entre os pontos, evitando artefatos numéricos inesperados.

Para a resposta da etapa 2, os termos de correção f_1 apresentaram um resposta com algumas descontinuidades, principalmente para os 2 menores valores de ϕ da otimização de 3 chamadas, já o f_2 apresenta este fenômeno em ϕ altos. A Fig. 4.14(b) apresenta ótimas concordâncias para valores de $\phi \geq 1,40$ discutido nas seções 3.2.4.1 e 3.4.1.3. Como técnica de redução de variáveis a serem otimizadas concomitantemente, os valores de α e f_3 só são otimizados nesta condição de ϕ , sendo $\alpha = 1$ para as outras razões de equivalência, efetivamente desligando a reação. Os 2 menores valores de ϕ otimizados nas 3 chamadas satélites também tiveram valores altos de f_4 .

Figura 4.14: Gráficos das funções de correção finais obtidas do modelo reduzido virtual, representando o mecanismo de combustível principal (esquerda) e submecanismo poluente CO (direita).



Fonte: Elaborado pelo autor.

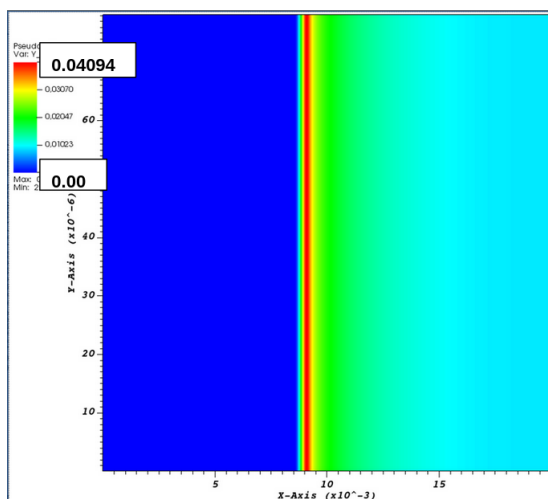
Portanto, a criação de mecanismos cinéticos virtuais reduzidos e seus submecanismos poluentes são possíveis de serem otimizados no código, o maior foco do presente trabalho. Pela contínua implementação da modelagem virtual, todas as aplicações demonstradas pela bibliografia são possíveis de serem utilizadas no código, exceto a mais recente pesquisa de Préteseille *et al.* (2025). A aplicação em CFD também já é possível, a Fig. 4.15 apresenta os resultados em CFD da chama livre 1D pré-misturada virtual para o satélite de poluente CO. As imagens superiores são de razão de equivalência estequiométrica, nota-se que pela imagem superior da direita, o comportamento de uma rápida diminuição na fração mássica de CO é capturada, algo que é evidente nas resposta de otimização, enquanto as imagens inferiores apresentam a resposta de $\phi = 1,60$, a frente de chama, ou no caso a frente de produção rápida de CO, aparenta ser mais rápida ou com uma faixa mais estreita no sentido horizontal, se comparado à chama de referência, este fato sempre foi um ponto importante elencado no virtual, as chamadas apa-

recem ser mais estreitas em relação a referência, dúvida elencada pela plateia na apresentação Préteseille (2025).

As imagens superiores da Fig. 4.15 demonstram que o *overshoot* da fração mássica de CO, capturada na otimização e demonstrada pela Fig. 4.13(c), é também simulada no CFD para $\phi = 0,9$. Outro fenômeno visto na imagem é a rápida diminuição da fração mássica de CO ao final da frente chama, demonstrando a capacidade de portabilidade do CO, com alta fidelidade nos resultados simulados na otimização. Para o caso de $\phi = 1,60$, o caso virtual apresenta uma menor espessura de chama, mas recupera um valor próximo do pico máximo encontrado, que neste caso é o valor de equilíbrio da chama.

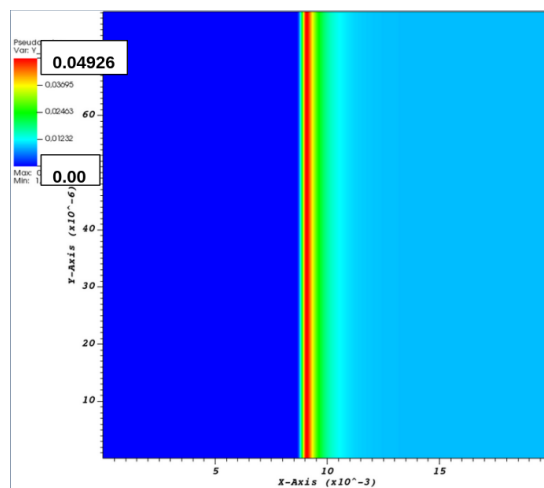
Figura 4.15: Fração Mássica de CO utilizando GRI-Mech 3.0 (esquerda) e o submecanismo de CO virtual (direita). Resultados de uma chama em um domínio de duto fechado de seção quadrada de livre propagação $\phi = 0,9$ (superior) e $\phi = 1,6$ (inferior) em CFD.

(a) Perfil de resposta de CFD: GRI-Mech 3.0 para $\phi = 0,90$.



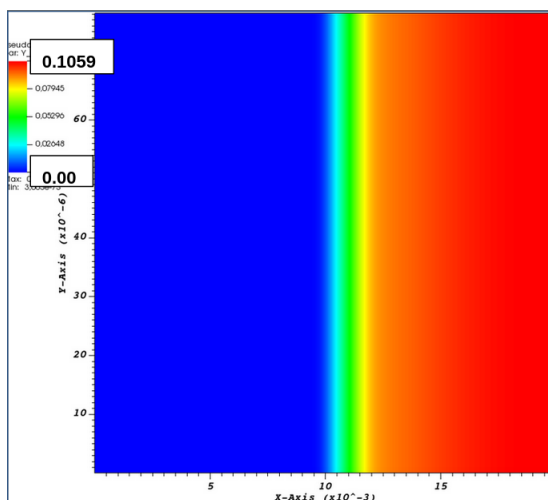
Fonte: Elaborado pelo autor.

(b) Perfil de resposta de CFD: Satélite virtual para $\phi = 0,90$.



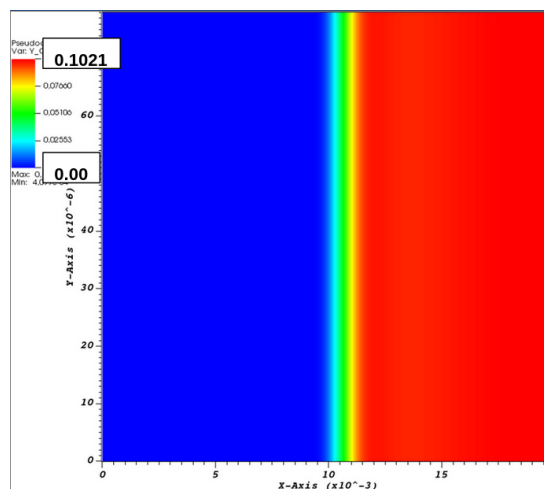
Fonte: Elaborado pelo autor.

(c) Perfil de resposta de CFD: GRI-Mech 3.0 para $\phi = 1,60$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

(d) Perfil de resposta de CFD: Satélite virtual para $\phi = 1,60$.

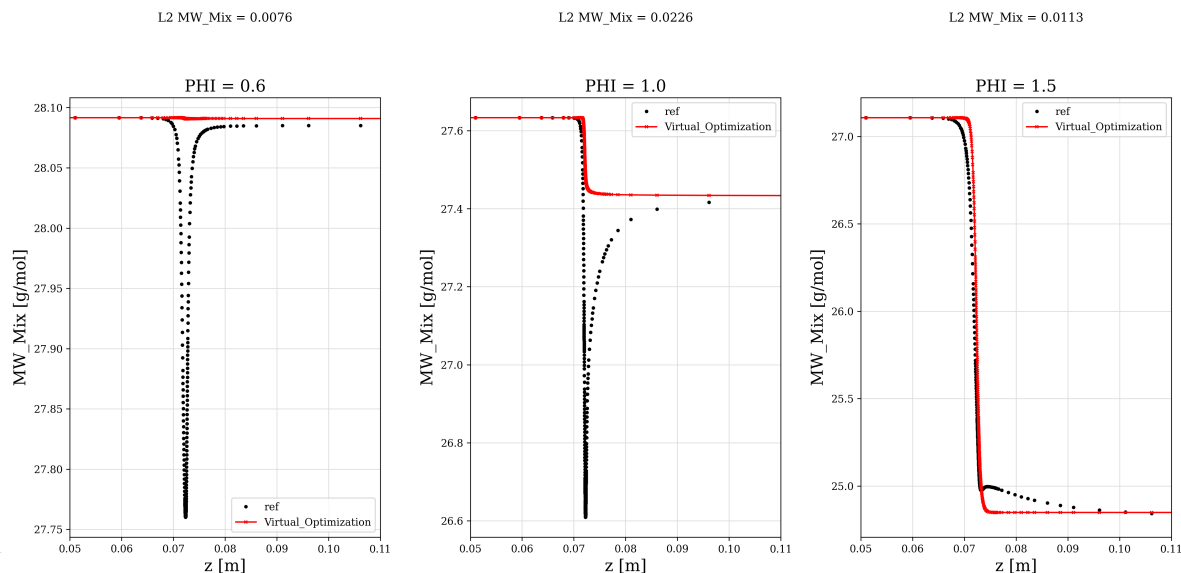


Fonte: Elaborado pelo autor.

No processo de adição da visualização de outras propriedades físicas ao decorrer da chama, tanto quanto os testes sucessivos da implementação deste trabalho, notou-se uma tendência a partir da Fig. 4.16. Os perfis de massa molecular média da chama são similares aos recuperados pelo poluente de CO, mesmo que em magnitudes diferentes, mas outra simplificação forte é possível de ser visualizada, como discutido na seção 3.2.4, a massa molecular da espécie intermediária é originalmente calculada pela média harmônica ponderada, resultando em uma suave conversão entre os gases frescos e queimados. Ao comparar os resultados obti-

dos pelo virtual contra os de referência, essa simplificação limita a capacidade do sistema em obter os perfis de massa molecular média.

Figura 4.16: Perfis de massa molecular média da chama da etapa 2, referência (preto) em comparação ao virtual (linha vermelha pontilhada) para $\phi = [0,60; 1,00; 1,50]$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O valor de massa média molecular da chama apresenta influência na equação de estado, na concentração molar e nos termos fonte das equações 1D, estas influencias diretas ou indiretas serão investigadas a partir da otimização da massa molecular do intermediário. Apesar das diferenças em porcentagem de erro serem baixas para o MW, tanto quanto sua espessura horizontal também relativamente pequena, ainda é possível aproximar a resposta, mas os fatores mais afetados pela diferença de MW são as taxas de reação, diretamente proporcionais à concentração molar, como discutido na seção 3.5.2.2, reiterando a necessidade de otimizar a massa molecular desta espécie, caso não seja possível tabular a partir de outra propriedade física conhecida.

4.4 AUTOMATIZAÇÃO PROCEDIMENTAL

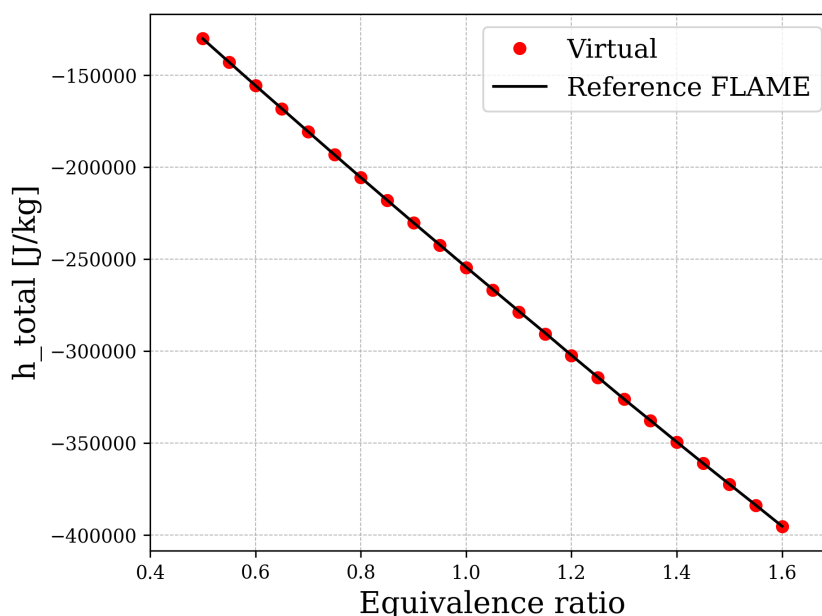
Os resultados demonstrados até então, juntamente com as hipóteses elencadas, tais como a otimização numérica da massa molecular e entalpia de formação do intermediário, a necessidade do uso de malhas mais refinadas, a proposição de criação da referência baseada em multicomponente, demonstram que o modelo ainda apresenta possíveis melhorias em sua criação. Com este intuito, uma grande ênfase é disposta para a completa automatização do procedimento da redução virtual, de forma que seja suficientemente generalizada para o uso de combustíveis diferentes, sem que haja uma necessidade de modificação manual.

Com a introdução da resolução dos coeficientes termodinâmicos a partir de mínimos quadrados alternados, uma base matemática já muito estudada é utilizada em um ponto crucial

do código, a qual é finalizada em segundos, comparado com os minutos que seria necessário para solução dos problemas de otimização, apesar do número de condicionamento da matriz dos NASA7 ser extremamente alto, definindo um problema mal condicionado, a separação em duas etapas da solução dos coeficientes ainda se mostra a melhor alternativa. A partir de funções de cálculo de fração de mistura e razão de equivalência, as taxas estequiométricas de consumo são resolvidas automaticamente, apesar de somente disponível para combustíveis baseados em hidrocarbonetos. Cada figura demonstrada por Fig. 3.3, Fig. 4.1, Fig. 4.4, Fig. 4.5 e Fig. 4.6, é reproduzida, demonstrando para o usuário erros associados as suas criações, como o processo segue um passo a passo, o usuário consegue mais facilmente identificar fontes de erro, principalmente para redução de novos combustíveis.

Evoluções para combustíveis ricos em hidrogênio provavelmente necessitarão de modelos de difusão mássica mais robustos, portanto a modularização é outro ponto importante, separando os passos sem influência dos modelos utilizados por outros passos de redução. Um exemplo seria o uso de chamas com malha suficientemente finas, a Fig. 4.17 apresenta a melhoria em relação à Fig. 4.5, demonstrando que a resposta do último ponto da chama de referência apresenta uma característica mais monotônica em relação ao ϕ , para sua entalpia total de mistura de gás queimado.

Figura 4.17: Comparação da entalpia dos gases queimados da etapa 1 virtual com a chama de referência, utilizando uma referência criada através de uma malha fina com modelo multicomponente e efeito de Soret.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apesar das atualizações e novas implementações feitas pelo código, através do estudo da metodologia, os limites das variáveis de otimização da etapa 2 e etapa 3 ainda apresentam dificuldades no seu uso, já que os graus de liberdade ainda não são totalmente conhecidos e

demarcados como objetivamente necessários ou não. Cada otimização feita tende a apresentar uma resposta com característica diferente de cada variável, os valores de pré-exponenciais de Arrhenius apresentaram valores tão baixos quanto 10^{10} e tão altos quanto 10^{22} . Nenhuma conclusão no momento pode ser feita sobre os valores de resposta da redução, sendo elencada como uma pesquisa futura, optando por finalizar as hipóteses já elencadas antes de definir melhor os limites de busca destes parâmetros.

4.5 OTIMIZAÇÃO E *OVERFITTING* TERMOFÍSICO

Conforme foram feitas as otimizações e os mecanismos reduzidos criados, algumas dúvidas ainda existem sobre a metodologia, em especial o *overfitting* termofísico. Através da revisão bibliográfica, pode-se elencar tendências esperadas do modelo, como descrito por Law (2006) representado pela Fig. 3.7(b), o modelo de hipótese de Lewis unitário apresenta uma zona de reação muito pequena, o seu número de Zeldovich é alto, um fato comum para chamas baseadas em hidrocarbonetos. A faixa bem estrita da zona de reação define quase que por inteiro a taxa de liberação de calor, o que gera em uma pequena faixa uma liberação muito forte de calor, novamente remetendo ao valor alto de c_p otimizado na zona reativa.

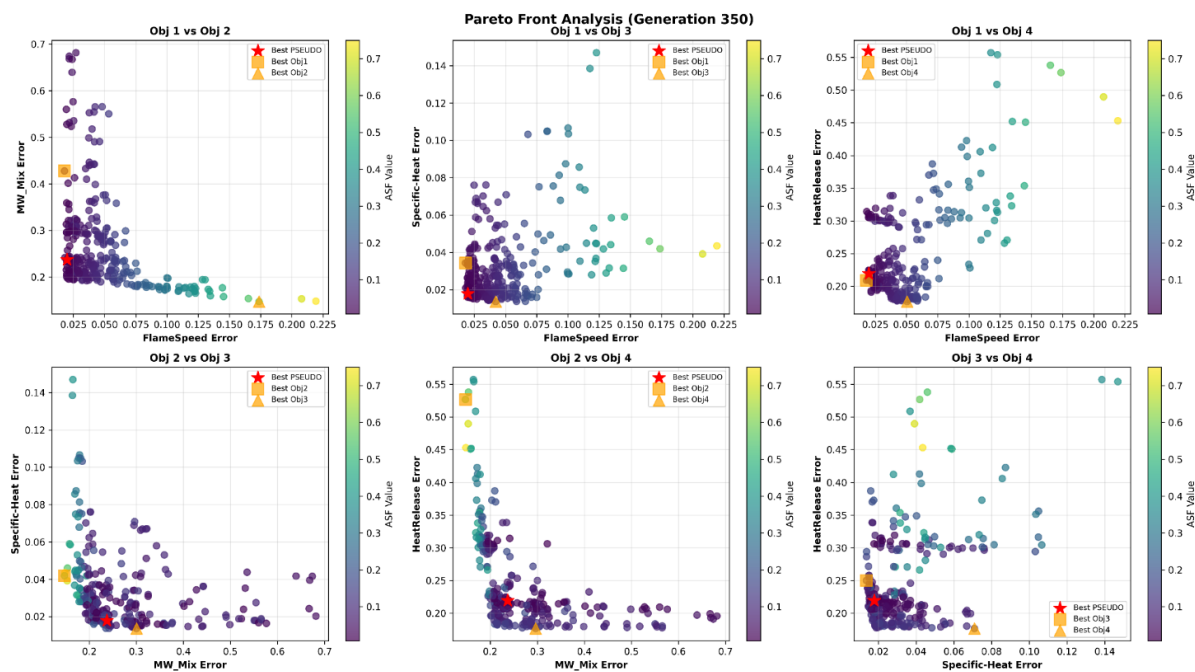
A análise final multiobjetivo contempla 4 funções objetivas em uma malha refinada: Velocidade de chama laminar, perfil de massa média molecular, perfil do calor específico e taxa de liberação de calor, com decomposição ASF= [0.75, 0.02, 0.2, 0.03], respectivamente, demonstrado pela imagem Fig. 4.18 da comparação duas a duas das funções objetivos do pós-processamento da curva de Pareto da otimização, com o indivíduo de melhor valor ASF escolhido e demonstrado nas curvas de Pareto 2D representativas.

Apesar da difusão mássica afetar a estrutura da chama, a modelagem das reações e o erro na condutividade térmica também afetam o resultado. Após a utilização de malhas mais refinadas e modelos mais robustos de difusão para a chama de referência, o delta de entalpia foi reduzido significativamente, tanto quanto a resposta da redução virtual como demonstra a Fig. 4.19 e Fig. 4.21. Nota-se que mesmo com essa melhoria na modelagem, a análise visual de vários resultados de temperatura apresentam a tendência de saltarem à temperatura final quase que imediatamente, apresentando bons resultados para as demais variáveis físicas, mas contendo um ΔT expressivo na zona reativa em relação à sua referência.

Portanto, para reduzir esse *overfitting* termofísico na redução virtual, novas abordagens de difusão mássica preferencial deverão ser desenvolvidas. As respostas de referência da Fig. 4.19 e a evolução da malha resultando na Fig. 3.9 apontam uma possível falta de grau de liberdade do modelo atual, a do aumento de entalpia total do sistema na frente de chama. A Fig. 4.19 mostra a resposta desta análise multiobjetivo do virtual, a qual apresenta um perfil de entalpia praticamente constante no domínio, corroborando para um estudo com maior enfoque na entalpia do sistema virtual.

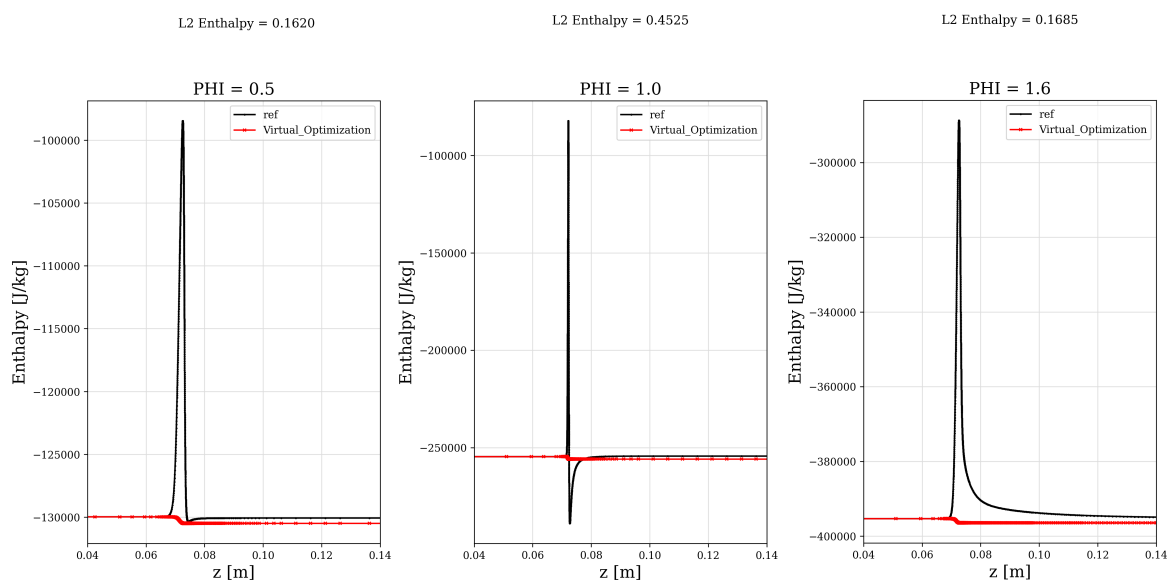
Os resultados da implementação da metodologia multiobjetivo estão descritos visual-

Figura 4.18: Comparação dois a dois das variáveis de otimização multiobjetivo: SL, massa média molecular, c_p e HRR. Estrela vermelha representa o melhor indivíduo da decomposição, quadrado e triângulo amarelo o indivíduo com menor erro associado ao eixo X e Y, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 4.19: Resultado de 3 chamadas virtuais convergidas $\phi = [0, 50; 1, 00; 1, 60]$: perfil de entalpia de referência (preto) e do virtual otimizado (linha vermelha) desta chama.



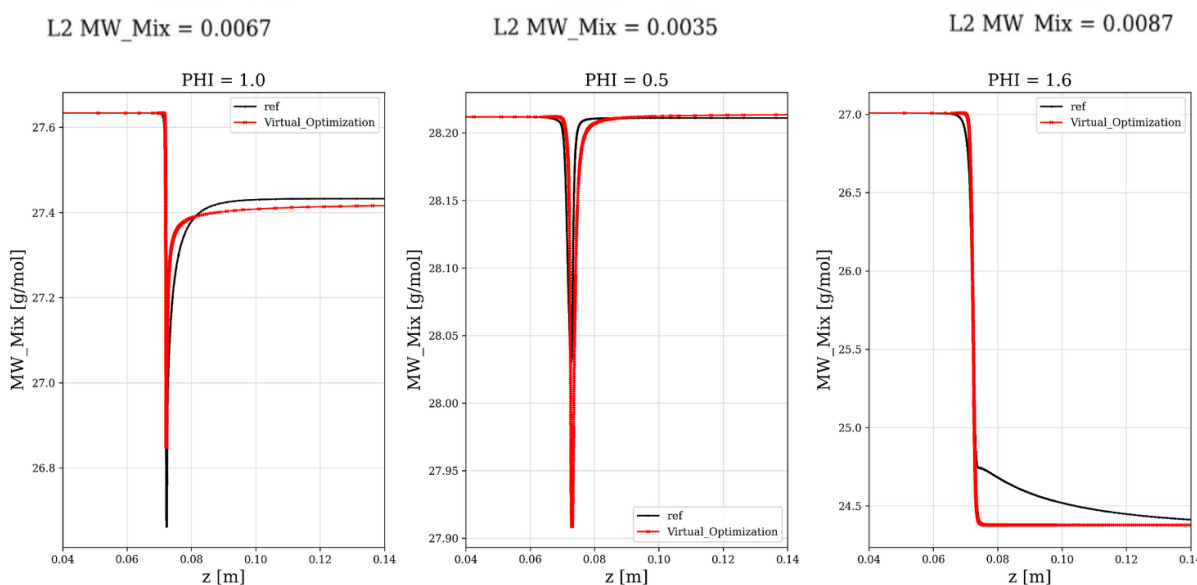
Fonte: Elaborado pelo autor.

mente através das imagens da Fig. 4.21, de forma análoga aos resultados das etapas supracitadas. Com uma maior resolução de malha e com a modelagem multiobjetivo o fenômeno de

overfitting do c_p não ocorre segundo a Fig. 4.21(c), levando a uma dificuldade da captura correta do perfil de temperatura como demonstrado na Fig. 4.21(a) para $\phi = 1,0$. A velocidade axial apresenta a mesma dificuldade, em especial para captura da velocidade dos gases queimados em $\phi = 1,0$ na Fig. 4.21(b).

Esta redução de mecanismo também apresenta o uso da otimização dos valores de massa molecular do intermediário por ϕ , tanto quanto sua entalpia de formação. A Fig. 4.21(d) demonstra que, apesar do perfil da taxa de liberação não atingir o pico esperado, o valor total de liberação de calor é similar ao mecanismo detalhado, como demonstrado pelas integrais no texto superior da imagem. Para evidenciar a inserção da otimização do valor de massa molecular do intermediário, a Fig. 4.20 representa a melhor capacidade de recuperar o perfil de massa média molecular da chama, comparando esta figura com o caso base da Fig. 4.16 demonstra o como o grau de liberdade extra pelo uso da variável de otimização auxilia a captura do perfil de referência no modelo reduzido.

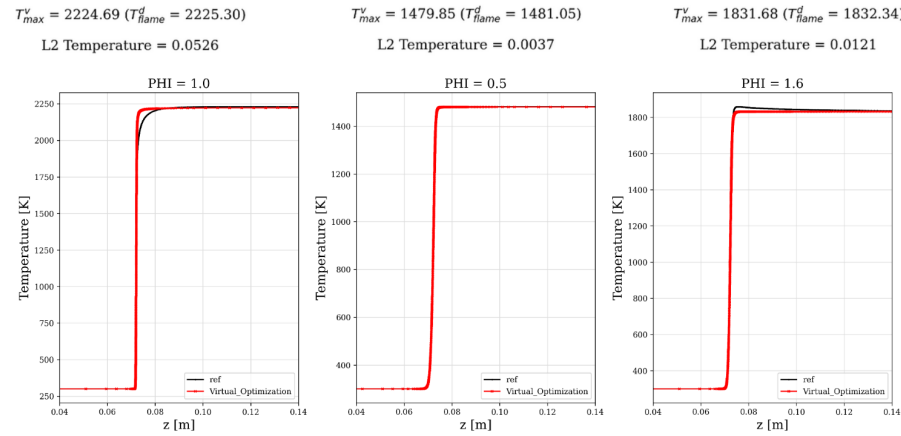
Figura 4.20: Resultado de 3 chamas virtuais multiobjetivo $\phi = [0,50; 1,00; 1,60]$: perfil de massa média molecular de referência (preto) e do virtual otimizado (linha vermelha).



Fonte: Elaborado pelo autor.

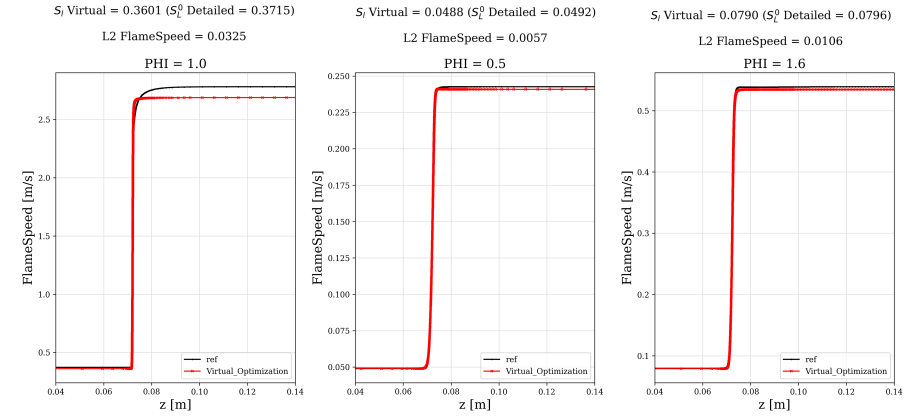
Figura 4.21: Perfis das propriedades físicas da etapa 2 da otimização multiobjetivo. Chama de referência (pontos pretos) vs. chama otimizada (linha e quadrado vermelhos).

(a) Perfis de temperatura multiobjetivo da etapa 2



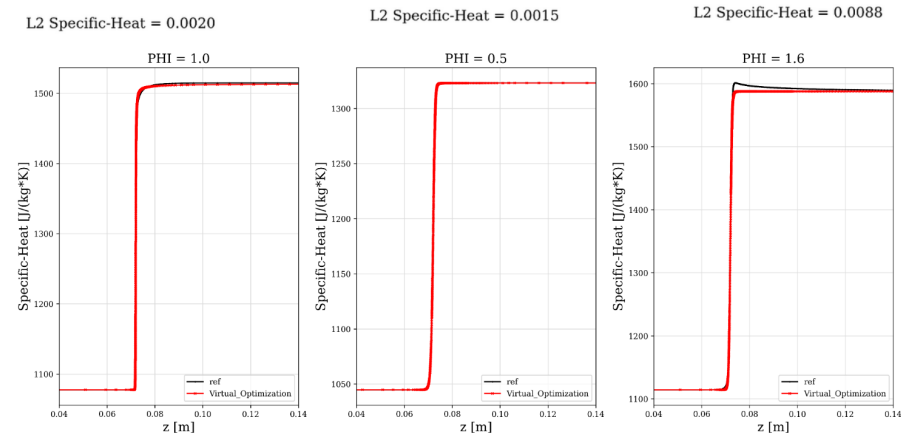
Fonte: Elaborado pelo autor.

(b) Perfis de velocidade multiobjetivo da etapa 2



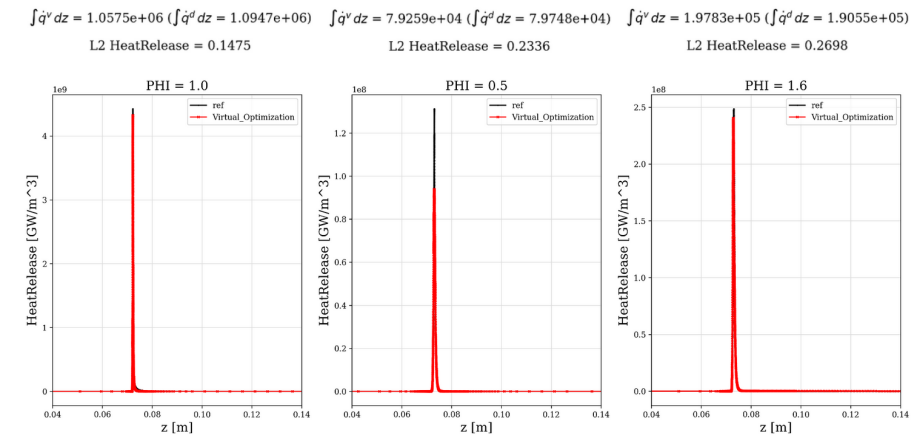
Fonte: Elaborado pelo autor.

(c) Perfis de capacidade calorífica multiobjetivo da etapa 2



Fonte: Elaborado pelo autor.

(d) Perfis de taxa de liberação de calor multiobjetivo da etapa 2



Fonte: Elaborado pelo autor.

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

A redução de mecanismos detalhados através da metodologia virtual foi descrita até então, evidenciando as etapas de otimização que podem ser utilizadas e melhoradas na redução, em especial a apresentação da capacidade de otimização de submecanismos satélites do poluente CO. Os resultados obtidos a partir da reutilização do algoritmo genético como descrito por Cailler (2018) representam a reimplementação completa pré-misturada, demonstrando a dificuldade em capturar efeitos de difusão mássica complexa, gerando resultados que apresentam um *overfitting* no perfil de capacidade calorífica. Apesar desta tendência, o modelo demonstrou a capacidade de capturar o perfil de fração mássica do poluente.

O trabalho como um todo foi estruturado para demonstrar cada etapa de redução do mecanismo com maior foco às implementações de otimização, possibilitando a melhora de etapas críticas no processo. Através de bibliotecas especializadas de computação, é possível customizar vários aspectos do algoritmo com intuito de pesquisa e desenvolvimento da metodologia virtual. A demonstração da otimização multiobjetivo pelo exemplo das variáveis de transporte, Pr_0 e β , demonstra como o problema de duas variáveis apresenta dificuldade em definir um mínimo global, mesmo que utilizar uma metodologia de decomposição auxilia a escolha do melhor indivíduo, mas não elimina o problema de múltiplos objetivos. Mesmo com o algoritmo atual possuir a possibilidade de uso de várias funções objetivo e de diversos algoritmos de otimização, a otimização do modelo virtual de forma similar à (CAILLER, 2018) apresentou novas fronteiras de pesquisa ao método, principalmente em relação aos possíveis erros de perfil das propriedades não otimizadas. Conclui-se que a etapa de pós-validação de outras propriedades físicas é importante para a implementação do mecanismo reduzido em CFD, já que variáveis não físicas podem alterar a simulação industrial, propagando erros associados a troca de calor ou de densidade, pelo erro da massa média molecular, podendo influenciar através dos passos sequenciais até a predição de poluentes virtuais.

Ao decorrer do trabalho, demonstra-se a necessidade das chamadas de referência serem bem descritas, através do uso de metodologias de modelagem da difusão mássica robustas, como modelo multicomponente acoplado à difusão de Soret, juntamente com malhas numéricas suficientemente refinadas para a chama. Qualquer modelo de redução cinética que utiliza diretamente as respostas da chama de referência, como a redução por *flamelets*, também apresentam essa necessidade, salientando a importância de algum estudo de convergência de malha. Como as otimizações resolvem chamadas 1D diretamente, uma malha que exige pouco poder computacional é importante para o tempo total de otimização, mas diretamente influencia a resposta dos perfis virtuais. Como o perfil das variáveis são muito suscetíveis a estes fatores, ele pode ser aproximado de uma maneira diferente em relação a proposição original do erro L_2 , para a melhor representação dos perfis através desta otimização, elenca-se então algumas

funções de erro mais robustas ou menos punitivas para certas respostas.

Seguindo as propostas futuras definidas pelo trabalho antecessor feito por Elias (2023), com as implementações realizadas no presente trabalho o código atual permite o uso de qualquer otimizador disponível através do pacote PYMOO delimitado neste trabalho. A implementação em CFD já foi adicionada com capacidade de uma simulação com poluente satélite de forma paralela a este trabalho. Em conclusão, o modelo de submecanismo virtual de poluentes satélites foi cumprida com êxito, proporcionando também um estudo com foco em cada etapa até sua criação final.

Com mudanças estruturais do algoritmo, a implementação de pacotes especializados, automatização das etapas 1, 2 e 2b, e ademais implementações discutidas no texto, o atual algoritmo apresentou um aumento de velocidade em torno de 2 a 5 vezes, auxiliando na criação e teste de mecanismos novos. Com a implementação de sucesso do satélite CO, o próximo passo é a implementação do modelo de poluente NO_x, utilizando modelos de otimização multiobjetivo através do NSGA-III, tanto quanto modelos de objetivo único como o CMA-ES, de forma mais eficiente em cada etapa de redução. Juntamente a esta mudança, a implementação de modelagem de mínimos quadrados reduziu uma análise de criação de 10 minutos para meros segundos, auxiliando na construção da etapa 1 dos mecanismos virtuais.

Afim de continuar a implementação, tanto quanto a evolução do método, a partir deste trabalhos alguns pontos deverão ser explorados mais a fundo no futuro, sendo as mais essenciais:

- A utilização e pós-validação de resultados de um modelo virtual com capacidade de difusão preferencial mássica;
- Uma pesquisa acerca do uso da propriedade de entropia, possibilitando análises com reações reversíveis, restringindo a energia livre ao decorrer da chama, recuperando a resposta de referência, como descrito por Préteseille *et al.* (2025);
- A definição de um conjunto mínimo de funções objetivo a serem utilizadas, restringindo a dimensionalidade do problema a partir dos graus de liberdade existentes ou os mais importantes;
- A finalização da implementação do modelo NO_x no código atual, tanto quanto o início do desenvolvimento de um submecanismo relacionado ao poluente baseado em SO_x;
- Apresentar comparações e as limitações do uso de funções de erros distintas, reduzindo a rigidez da otimização em função da resposta menos restritiva com melhor convergência;
- Exploração dos limites das variáveis de otimização, identificar possíveis maneiras de limitar os valores de busca;
- Finalização da automatização do processo de redução, viabilizando o uso de qualquer tipo de combustível, além de hidrocarbonetos puros;

- Implementar uma metodologia de combustível virtual composto por 2 ou mais combustíveis, de forma explícita, como descrito por Castellani, Andreini e Meloni (2024).

APÊNDICE A

Um estudo sobre o uso de distribuições lineares ou logarítmicas uniformes são comparados por (REZENDE; VEDOVOTTO, 2025). Para comparação de 3 possíveis casos, o primeiro sendo a distribuição linear simples (LIN), o segundo a distribuição logarítmica uniforme (LUD) e a proposta da distribuição logarítmica uniforme sinalizada (SLUD) uma comparação estatística é proposta entre algumas funções conhecidas da literatura e o polinômio NASA7 representar o escopo do projeto:

- Rosenbrock 2D (ROSENBROCK, 1960)
- Powell Mal Escalada (MORE; GARBOW; HILLSTROM, 1981)
- Brown Mal Escalada (MORE; GARBOW; HILLSTROM, 1981)
- Polinômio NASA7 C₃H₈ (SMITH *et al.*, 1999)

As comparações serão feitas utilizando um número fixo de indivíduos de 100, com iterações, ou número de gerações, máximas de 500 por otimização individual, com funções objetivas mínimas a serem atingidas dependente do problema, mas independente da distribuição, o objetivo de maior importância é que ela atinja um valor de erro pré-definido, caso contrário a otimização é dita como não sucedida, esse número é arbitrário já que um valor de erro nulo é infactível para metodologias de otimização numérica.

A classe de algoritmo de otimização é o *Particle Swarm Optimization* (PSO) (KENNEDY; EBERHART, 1995), com inicialização de Hipercubo Latino (LHS - *Latin Hypercube Sampling*) (MCKAY; BECKMAN; CONOVER, 1979) com variáveis normalizadas à unidade. O objetivo principal é apresentar como a distribuição linear apresenta uma forte assimetria à direita e como a utilização da metodologia de SLUD apresenta uma performance igual ou melhor que a LUD, tendo o benefício de diminuir o número de variáveis necessárias. Este último fato se dá já que o uso da metodologia LUD necessita de uma segunda variável de otimização para definir o sinal negativo ou positivo da região de busca, o que não é necessário para o SLUD, mas pode vir a ser necessário no caso do LIN, e para efeito de comparação todos os casos do LIN terão essa variável extra.

$$x_{\text{LIN}} = \text{sign}(x_{\text{sign}}) \cdot (lb^+ + x_{\text{var}} \cdot (ub^+ - lb^+))$$

$$x_{\text{LUD}} = \text{sign}(x_{\text{sign}}) \cdot lb^+ \cdot \left(\frac{ub^+}{lb^+} \right)^{x_{\text{var}}}$$

$$x_{\text{SLUD}} = \text{sign}(x_{\text{var}}) \cdot lb^+ \cdot \left(\frac{ub^+}{lb^+} \right)^{|x_{\text{var}}|}$$

Estas equações descrevem as 3 distribuições utilizadas, a linear, a logarítmica uniforme e a logarítmica uniforme sinalizada, onde lb^+ e ub^+ são os limites inferiores positivos (*lower bound*) e superiores positivos (*upper bound*) respectivamente, o superescrito $+$ refere ao uso de variáveis estritamente positivas. Nota-se que a distribuição logarítmica pode ser descrita como uma lei de potência, evidenciando a necessidade de uma nova variável x_{sign} para definir o sinal no caso LIN e LUD, ao utilizar a função de valor absoluto acoplada a função sinal, uma forma mais compacta para as variáveis normalizadas x_{var} definidas no limite $[-1; 1]$ é possível.

A comparação das 3 implementações é feita através de um código em Python com os mesmos pacotes descritos no trabalho, o PYMOO, o Ray e o SciPy, disponível através do repositório no *GitHub*¹.

A função de Rosenbrock 2D é descrita:

$$f(x_1, x_2) = 100 \cdot (x_2 - x_1^2)^2 + (1 - x_1)^2$$

A função de Powell Mal Escalada é definida por:

$$f_1(x) = 10^4 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1$$

$$f_2(x) = e^{-x_1} + e^{-x_2} - 1,0001$$

A função de Brown Mal Escalada é descrita como:

$$f_1(x_1) = x_1 - 10^6$$

$$f_2(x_2) = x_2 - 2 \cdot 10^{-6}$$

$$f_3(x_1, x_2) = x_1 \cdot x_2 - 2$$

Por fim, o polinomio NASA7 da espécie de C₃H₈ é definido por:

$$\frac{c_p}{R} = 0,9336 + 0,02642 \cdot T + 6,1060 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 2,1977 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 9,5149 \cdot 10^{-12} \cdot T^4$$

¹Link do repositório GitHub. Disponível em: <https://github.com/Treckster/Signed-Log-Uniform-Distribution-SLUD>. Acesso em: 10 jan. 2026.

Tabela A: Resultado estatístico combinado para todos os otimizadores de função usando diferentes distribuições (melhores resultados em negrito).

Função	Média $\pm$ STD	Mediana	Min	Max	Taxa de Sucesso (%)	Q1 Quartil	Q3 Quartil
Rosen + LIN	195,9 $\pm$ 80,8	180,0	50,0	433,0	93,0	126,8	252,3
Rosen + LUD	166,2 $\pm$ 36,4	160,0	87,0	299,0	100,0	140,0	187,8
Rosen + SLUD	187,9 $\pm$ 27,7	188,0	124,0	273,0	100,0	167,3	205,0
Powell + LIN	287,6 $\pm$ 120,6	292,0	84,0	500,0	10,5	181,0	373,5
Powell + LUD	232,1 $\pm$ 140,2	165,5	51,0	472,0	10,0	131,5	394,8
Powell + SLUD	193,1 $\pm$ 89,9	185,0	66,0	381,0	7,5	99,0	241,0
Powell + LIN(-)	336,7 $\pm$ 104,2	375,0	177,0	500,0	11,5	228,0	406,0
Powell + LUD(-)	244,3 $\pm$ 122,8	238,0	75,0	468,0	7,5	120,0	346,0
Powell + SLUD(-)	248,9 $\pm$ 129,1	258,0	60,0	494,0	9,5	102,0	337,0
Brown + LIN	154,2 $\pm$ 56,4	134,5	103,0	474,0	66,0	120,0	164,5
Brown + LUD	117,4 $\pm$ 35,4	111,0	86,0	438,0	90,0	104,0	119,0
Brown + SLUD	111,0 $\pm$ 6,3	110,5	95,0	125,0	100,0	107,0	116,0
Brown + LIN(-)	163,1 $\pm$ 72,6	138,5	100,0	490,0	57,0	122,0	170,8
Brown + LUD(-)	124,4 $\pm$ 55,0	111,0	83,0	499,0	84,5	106,0	119,5
Brown + SLUD(-)	111,8 $\pm$ 6,2	112,0	96,0	129,0	100,0	107,3	116,0
Poly7 + LIN	122,5 $\pm$ 99,6	97,0	29,0	392,0	7,5	45,0	151,0
Poly7 + LUD	122,1 $\pm$ 117,0	68,5	18,0	497,0	52,0	31,0	202,8
Poly7 + SLUD	148,0 $\pm$ 132,5	77,0	13,0	497,0	55,0	36,0	246,3

Para testar a invariância da modelagem do sinal no modelo SLUD, foi proposta uma simples inversão de sinal para as variáveis x_1 das funções Powell e Brown, de forma que o mínimo global seja modificado para um vetor com sinal trocado, não interferindo com a função em qualquer outra maneira, os resultados da Tabela A acompanhados de um sinal (–) apresentam essa mudança.

As estatísticas da função Rosenbrock indicam que tanto a SLUD quanto a LUD apresentam taxas de sucesso superiores à distribuição linear. A SLUD mostrou-se marginalmente mais eficaz que a linear (melhor média e mediana, menor desvio padrão). Comparada à LUD, a SLUD parece menos eficaz neste caso, mas considerando a diferença no número de variáveis, há uma redução de dimensionalidade do problema.

Ao analisar as estatísticas da função Powell, o caso linear tem uma taxa de sucesso levemente maior, mas piores resultados de média e quartis. Os resultados da LUD e SLUD são muito similares, sugerindo que o uso de uma única variável para valores positivos e negativos não prejudica a otimização.

Já nas respostas da função Brown, as avaliações lineares têm menor sucesso. A SLUD superou a LUD com menor média e desvio padrão, além de maior taxa de sucesso. A discrepância nos desvios padrão e o fato de o número máximo de iterações ser muito menor sugerem maior eficácia da SLUD, apesar de alguns *outliers* dificultarem a convergência.

Para a função NASA7, a SLUD apresentou média e desvio padrão maiores que a LUD, mas com taxa de sucesso levemente superior. O ponto crucial é o baixo desempenho da distribuição linear (apenas 7.5 % de sucesso) contra 52 % e 55 % da LUD e SLUD, respectivamente, reafirmando a importância da amostragem logarítmica.

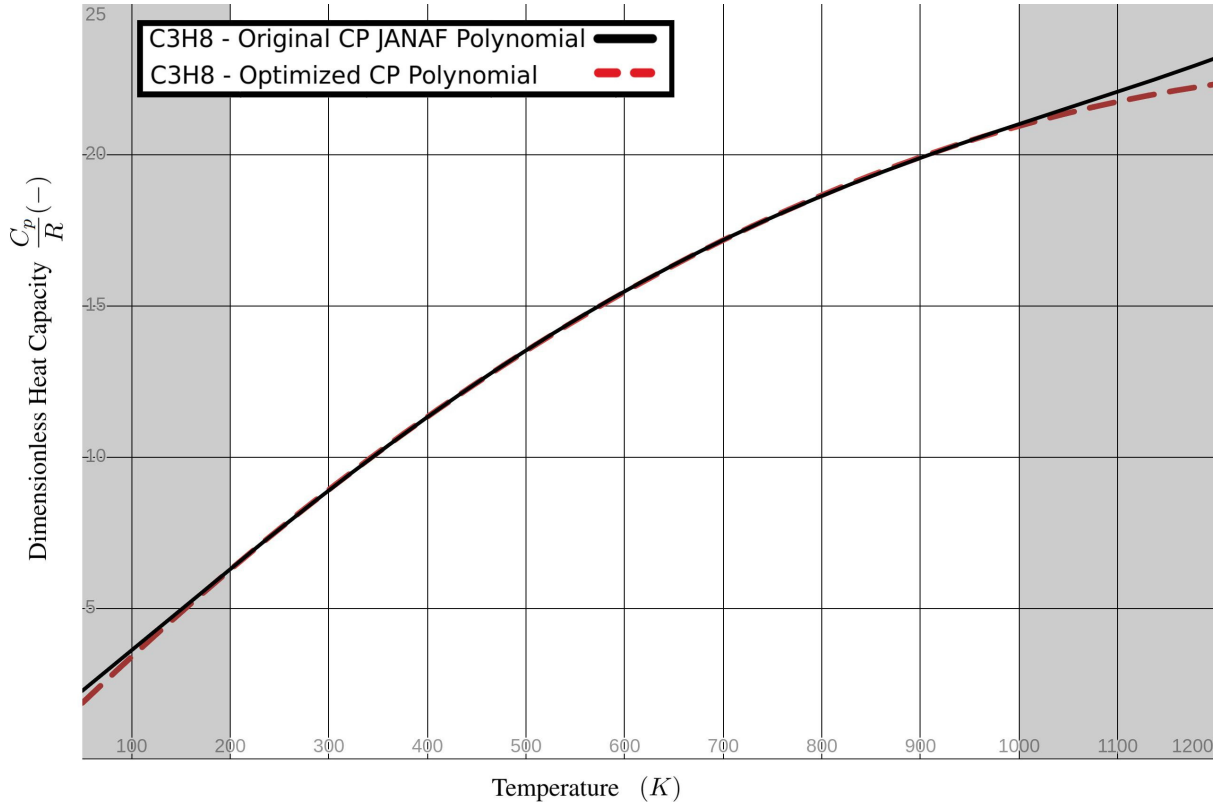
A Fig. A.1 ilustra que, embora os coeficientes do polinômio otimizado sejam diferentes numericamente dos originais, as curvas coincidem com alta acurácia dentro da faixa de temperatura de interesse. Este é um aspecto fundamental da otimização de propriedades térmicas: conjuntos diferentes de coeficientes podem gerar o mesmo comportamento físico na faixa de interesse, mas fora dessa faixa, como o valor no zero absoluto, não é reproduzido pois não é explicitamente otimizado. O polinômio otimizado em questão:

$$c_{p,opt} = 2,786 \cdot 10^{-1} + 3,230 \cdot 10^{-2} \cdot T - 1,176 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 6,885 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 + 4,474 \cdot 10^{-14} \cdot T^4$$

A comparação geral demonstra que as distribuições baseadas em logaritmo (LUD/SLUD) se apresentam benéficas para funções cujas variáveis abrangem muitas ordens de grandeza, reduzindo iterações e aumentando a taxa de sucesso. A distribuição linear não foi superior em nenhum caso. Embora a LUD seja ligeiramente mais eficaz, a SLUD oferece a vantagem de usar um número reduzido de variáveis.

Alguns pontos da análise incluem o uso de *seeds*, ou número aleatórios de criação, iguais, que pode ter gerado um viés, mas permitiu comparação direta dos mesmos indivíduos em dis-

Figura A.1: Comparação entre o c_p/R do C_3H_8 (linha contínua preta) e o polinômio convergido da amostragem aleatória (linha tracejada vermelha). As regiões sombreadas indicam as temperaturas fora do intervalo de calibração.



Fonte: Elaborado pelo autor.

tribuições distintas. Além disso, o tamanho da amostra (200 execuções) foi um compromisso entre tempo computacional e significância estatística do trabalho.

Em conclusão, a SLUD é um método novo e eficaz para representar valores positivos e negativos em espaço logarítmico com complexidade mínima. Seus benefícios podem ser ainda maiores em otimização multiobjetivo, pois reduz o número de variáveis pela metade, compactando o espaço de busca e permitindo uma exploração mais eficiente. Caso o usuário necessite de uma resposta física entre limites estritamente positivos, estritamente negativos ou simétricos, basta alterar o limite em que a variável adimensionalizada pode existir, $[0; +1]$, $[-1; 0]$ e $[-1; 1]$, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-SHEBEEB, B. G. O. Computer aided process planning approach for cost reduction and increase in throughput. In: *Proceedings of the International Conference on Industrial Engineering and Operations Management*, 2016. Detroit, Michigan, EUA: [s.n.], 2016.
- BAGHERI, G. *et al.* Comprehensive kinetic study of combustion technologies for low environmental impact: Mild and oxy-fuel combustion of methane. *Combustion and Flame*, v. 212, p. 142–155, 2020.
- BAK, H. S. *et al.* A numerical study of the diffusive-thermal instability of opposed nonpremixed tubular flames. *Combustion and Flame*, v. 162, n. 12, p. 4612–4621, 2015. ISSN 0010-2180. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218015003223>.
- BARBI, F. *et al.* Numerical experiments of ascending bubbles for fluid dynamic force calculations. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 40, n. 11, p. 519, 2018. ISSN 1806-3691. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40430-018-1435-7>.
- BARLOW, R. *et al.* Local extinction and near-field structure in piloted turbulent ch₄/air jet flames with inhomogeneous inlets. *Combustion and Flame*, v. 162, n. 10, p. 3516–3540, 2015. ISSN 0010-2180. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001021801500190X>.
- BAYERSTADLER, A. *et al.* Industry quantum computing applications. *EPJ Quantum Technology*, v. 8, 2021. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:244078121>.
- BAZARAA, M. S.; SHERALI, H. D.; SHETTY, C. M. *Nonlinear Programming: Theory and Algorithms*. 3rd. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2013. ISBN 978-0-471-48600-8.
- BEHNEL, S. *et al.* Cython: The best of both worlds. *Computing in Science & Engineering*, v. 13, n. 2, p. 31–39, 2011.
- BERTSIMAS, D.; TSITSIKLIS, J. N. *Introduction to Linear Optimization*. Belmont, MA: Athena Scientific, 1997. ISBN 978-1-886529-19-9.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2002.
- BLANK, J.; DEB, K. pymoo: Multi-objective optimization in python. *IEEE Access*, v. 8, p. 89497–89509, 2020.
- BONGERS, H.; GOEY, D. The effect of simplified transport modeling on the burning velocity of laminar premixed flames. *Combustion Science and Technology*, v. 175, p. 1915 – 1928, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/713713111>.
- BORGHI, R. Turbulent combustion modelling. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 14, n. 4, p. 245–292, 1988.

BROWN, P. N.; BYRNE, G. D.; HINDMARSH, A. C. Vode: A variable-coefficient ode solver. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, v. 10, n. 5, p. 1038–1051, 1989.

BURKE, M. P. *et al.* Comprehensive h₂/o₂ kinetic model for high-pressure combustion. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 44, n. 7, p. 444–474, 2012. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/kin.20603>.

CAILLER, M. *Virtual chemical mechanisms optimized to capture pollutant formation in turbulent flames*. Tese (Doutorado) — Université Paris-Saclay, 2018. NNT: 2018SACL084. tel-02283226.

CAILLER, M. *et al.* Building-up virtual optimized mechanism for flame modeling. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier BV, v. 36, n. 1, p. 1251–1258, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.05.028>.

CANNEAUX, S.; BOHR, F.; HÉNON, E. Kisthelp: A program to predict thermodynamic properties and rate constants from quantum chemistry results†. *Journal of Computational Chemistry*, v. 35, p. 82 – 93, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jcc.23470>.

CASTELLANI, S.; ANDREINI, A.; MELONI, R. Development of a virtual chemistry reaction mechanism for h₂/ch₄ turbulent combustion modelling. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v. 147, n. 4, p. 041003, 2024. ISSN 0742-4795. Disponível em: <https://doi.org/10.1115/1.4066541>.

CASTRO, L. P. d. *et al.* Implementation of a hybrid lagrangian filtered density function–large eddy simulation methodology in a dynamic adaptive mesh refinement environment. *Physics of Fluids*, v. 33, n. 4, p. 045126, 2021.

CHASE, M. W. *et al.* *JANAF Thermochemical Tables*. 3rd. ed. [S.l.]: American Chemical Society and American Institute of Physics, 1985. v. 14. Supplement No. 1.

CHETVERUSHKIN, B. N.; YAKOBOVSKIY, M. V. The prospects of development in russia of high-performance computing and predictive modeling in modern technologies. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, v. 91, p. 661 – 666, 2021. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:246446444>.

COLMÁN, H. M. *et al.* A virtual chemistry model for soot prediction in flames including radiative heat transfer. *Combustion and Flame*, Elsevier BV, v. 238, p. 111879, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111879>.

COLMÁN, H. M. *et al.* A turbulent combustion model for soot formation at the les subgrid-scale using virtual chemistry approach. *Combustion and Flame*, 2023. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:253725056>.

COURANT, R.; FRIEDRICHS, K.; LEWY, H. On the partial difference equations of mathematical physics. *IBM Journal of Research and Development*, v. 11, n. 2, p. 215–234, 1967.

CURRAN, H. J. Developing detailed chemical kinetic mechanisms for fuel combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 37, n. 1, p. 57–81, 2019. ISSN 1540-7489. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748918302372>.

DAMASCENO, M.; VEDOVOTO, J.; SILVEIRA-NETO, A. Turbulent inlet conditions modeling using large-eddy simulations. *CMES - Computer Modeling in Engineering and Sciences*, v. 104, p. 105–132, jan. 2015.

DAMASCENO, M. M. R.; SANTOS, J. G. de F.; VEDOVOTO, J. M. Simulation of turbulent reactive flows using a fdf methodology – advances in particle density control for normalized variables. *Computers & Fluids*, v. 170, p. 128–140, 2018. ISSN 0045-7930.

DAY, M.; BELL, J. B. Numerical simulation of laminar reacting flows with complex chemistry. *Combustion Theory and Modelling*, v. 4, p. 535 – 556, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1364-7830\%2F4\%2F4\%2F309>.

DEB, K. Multi-objective optimization. In: _____. *Search Methodologies: Introductory Tutorials in Optimization and Decision Support Techniques*. Boston, MA: Springer US, 2005. p. 273–316. ISBN 978-0-387-28356-2. Disponível em: https://doi.org/10.1007/0-387-28356-0_10.

DEB, K.; JAIN, H. An evolutionary many-objective optimization algorithm using reference-point-based nondominated sorting approach, part i: solving problems with box constraints. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, v. 18, n. 4, p. 577–601, 2014.

DEB, K. *et al.* A fast and elitist multiobjective genetic algorithm: Nsga-ii. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, v. 6, n. 2, p. 182–197, 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1109/4235.996017>.

DJORDJIĆ, V. *et al.* Polytropic gas modelling at kinetic and macroscopic levels. *Kinetic & Related Models*, 2021. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:234144904>.

EIBEN, A. E.; SMITH, J. E. *Introduction to Evolutionary Computing*. 2nd. ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2015. (Natural Computing Series). ISBN 978-3-662-44873-1.

ELIAS, A. J. *Mecanismos virtuais de cinética química aplicados à modelagem de misturas complexas de combustíveis gasosos*. 95 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023. Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.421>.

ERN, A.; GIOVANGIGLI, V. Impact of detailed multicomponent transport on planar and counterflow hydrogen/air and methane/air flames. *Combustion Science and Technology*, v. 149, p. 157–181, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00102209908952104>.

FILLO, A. J. *et al.* A fast, low-memory, and stable algorithm for implementing multicomponent transport in direct numerical simulations. *J. Comput. Phys.*, v. 406, p. 109185, 2018. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:207880430>.

FIORINA, B. Accounting for complex chemistry in the simulations of future turbulent combustion systems. In: . [S.l.: s.n.], 2019.

FOURNET, R. *et al.* Automatic reduction of detailed mechanisms of combustion of alkanes by chemical lumping. *International Journal of Chemical Kinetics*, Wiley, v. 32, n. 1, p. 36–51, 2000.

FRANZELLI, B. *et al.* Large eddy simulation of combustion instabilities in a lean partially premixed swirled flame. *Combustion and Flame*, Elsevier, v. 159, n. 2, p. 621–637, 2012.

- FRÉCHET, M. Sur quelques points du calcul fonctionnel. *Rendiconti del Circolo Matematico di Palermo (1884-1940)*, Springer, v. 22, n. 1, p. 1–74, 1906.
- GICQUEL, O.; DARABIHA, N.; THÉVENIN, D. Laminar premixed hydrogen/air counterflow flame simulations using flame prolongation of ILDM with differential diffusion. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier, v. 28, n. 2, p. 1901–1908, 2000.
- GIUSTI, A.; MASTORAKOS, E. Turbulent combustion modelling and experiments: Recent trends and developments. *Flow, Turbulence and Combustion*, v. 103, p. 847 – 869, 2019. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:202911377>.
- GLARBORG, P. *et al.* Modeling nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 67, p. 31–68, 2018.
- GOODWIN, D. G. *et al.* Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. *Zenodo*, 2025. Disponível em: <https://www.cantera.org>.
- HAIRER, E.; WANNER, G. *Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems*. 2nd. ed. Berlin: Springer, 1996. (Springer Series in Computational Mathematics).
- HANSEN, N.; OSTERMEIER, A. Completely derandomized self-adaptation in evolution strategies. *Evolutionary Computation*, MIT Press, v. 9, n. 2, p. 159–195, 2001.
- HARDIN, D.; SAFF, E. Minimal riesz energy point configurations for rectifiable d-dimensional manifolds. *Advances in Mathematics*, v. 193, n. 1, p. 174–204, 2005. ISSN 0001-8708. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001870804001537>.
- HASSANALY, M. *et al.* Symbolic construction of the chemical jacobian of quasi-steady state (qss) chemistries for exascale computing platforms. *ArXiv*, abs/2405.05974, 2024. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:269740840>.
- HEYWOOD, J. B. *Internal Combustion Engine Fundamentals*. 2. ed. New York: McGraw-Hill Education, 2018.
- HINDMARSH, A. C. *et al.* Sundials: Suite of nonlinear and differential/algebraic equation solvers. *ACM Transactions on Mathematical Software*, v. 31, n. 3, p. 363–396, 2005.
- HOLLAND, J. H. *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. Ann Arbor, MI: University of Michigan Press, 1975.
- HUNTER, J. D. Matplotlib: A 2d graphics environment. *Computing in Science & Engineering*, v. 9, n. 3, p. 90–95, 2007.
- INC., A. *Ray: A Fast and Simple Framework for Building and Running Distributed Applications*. 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.5281/zenodo.5568701>.
- ISSA, R. I. Solution of the implicitly discretised fluid flow equations by operator-splitting. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 62, n. 1, p. 40–65, 1986.
- KAKAKI, S. Climate change: Its causes, effects and control. *Journal of Educational and Social Research*, v. 3, p. 73–73, 2013. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:129651429>.

KATTA, V. R.; GOSS, L. P.; ROQUEMORE, W. M. Effect of nonunity lewis number and finite-rate chemistry on the dynamics of a hydrogen-air jet diffusion flame. *Combustion and Flame*, v. 96, p. 60–74, 1993. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:94097607>.

KEE, R. J.; COLTRIN, M. E.; GLARBORG, P. *Chemically Reacting Flow: Theory and Practice*. 2nd. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2017. ISBN 978-1-119-18489-9.

KEE, R. J. *et al.* *Chemically Reacting Flow: Theory, Modeling, and Simulation*. 2. ed. Wiley, 2018. ISBN 978-1-119-18487-4. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781119186304>.

KEE, R. J.; RUPLEY, F. M.; MILLER, J. A. *CHEMKIN-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics*. Livermore, CA, 1989.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. In: *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks*. [S.l.]: IEEE, 1995. v. 4, p. 1942–1948.

LAW, C. K. *Combustion Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

LENNARD-JONES, J. E. On the determination of molecular fields. I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, The Royal Society, v. 106, n. 738, p. 441–462, 1924.

LINAN, A.; WILLIAMS, F. A. *Fundamental Aspects of Combustion*. Oxford University Press, 1993. ISBN 9780195076264. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/oso/9780195076264.001.0001>.

LINDEMANN, F. A. *et al.* Discussion on “the radiation theory of chemical action”. *Trans. Faraday Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 17, p. 598–606, 1922. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/TF9221700598>.

LIU, F. *et al.* Numerical study of the superadiabatic flame temperature phenomenon in hydrocarbon premixed flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier, v. 29, n. 2, p. 1543–1550, 2002.

LU, T.; LAW, C. K. A directed relation graph method for mechanism reduction. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier, v. 30, n. 1, p. 1333–1341, 2005.

LU, T.; LAW, C. K. Toward accommodating realistic fuel chemistry in combustion computation. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 35, n. 2, p. 192–215, 2009.

MAAS, U.; POPE, S. B. Implementation of simplified chemical kinetics based on intrinsic low-dimensional manifolds. *Symposium (International) on Combustion*, Elsevier, v. 24, n. 1, p. 103–112, 1992.

MAAS, U.; POPE, S. B. Simplifying chemical kinetics: intrinsic low-dimensional manifolds in composition space. *Combustion and Flame*, Elsevier, v. 88, n. 3-4, p. 239–264, 1992.

MAIO, G. *Pollutant prediction in numerical simulations of laminar and turbulent flames using virtual chemistry*. Tese (Doutorado em Engenharia Química e de Processos) — Université Paris-Saclay, 2020. NNT: 2020UPASC003. tel-02893174.

- MAIO, G. *et al.* A virtual chemical mechanism for prediction of no emissions from flames. *Combustion Theory and Modelling*, Informa UK Limited, v. 24, n. 5, p. 872–902, jun. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/13647830.2020.1772509>.
- MARTIN, C.-E. *Étude énergétique des instabilités thermo-acoustiques et optimisation génétique des cinétiques réduites*. Tese (Doutorado) — Institut National Polytechnique (Toulouse), 2005. Disponível em: <https://ut3-toulouseinp.hal.science/tel-04583780>.
- MCBRIDE, B. J.; GORDON, S.; RENO, M. A. *NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species*. [S.l.], 2002. Disponível em: <https://ntrs.nasa.gov/citations/20020085393>.
- MCKAY, M. D.; BECKMAN, R. J.; CONOVER, W. J. A comparison of three methods for selecting values of input variables in the analysis of output from a computer code. *Technometrics*, Taylor & Francis, v. 21, n. 2, p. 239–245, 1979.
- MEIER, W. *et al.* Detailed characterization of the dynamics of thermoacoustic pulsations in a lean premixed swirl flame. *Combustion and Flame*, v. 150, n. 1, p. 2–26, 2007. ISSN 0010-2180. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010218007000855>.
- MILLER, J. A.; BOWMAN, C. T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 15, n. 4, p. 287–338, 1989.
- MILLER, J. A.; KEE, R. J.; WESTBROOK, C. K. Chemical kinetics and combustion modeling. *Annual Review of Physical Chemistry*, Annual Reviews, v. 41, n. 1, p. 345–387, 1990.
- MORÉ, J. J.; GARBOW, B. S.; HILLSTROM, K. E. *Testing Unconstrained Optimization Software*. Berlin, Germany: Springer-Verlag, 1981. v. 189. (Lecture Notes in Computer Science, v. 189).
- MOTA, P. H. A.; VEDOVOTTO, J. M.; SILVEIRA-NETO, A. Assessment of critical brine disposal operations conditions by cfd modeling and a kriging metamodel. *Environmental Fluid Mechanics*, v. 167, p. 1573–1510, 2023.
- MUKHOPADHYAY, S.; ABRAHAM, J. Influence of heat release and turbulence on scalar dissipation rate in autoigniting n-heptane/air mixtures. *Combustion and Flame*, Elsevier, v. 159, n. 9, p. 2883–2895, 2012.
- MUNSIF, R. *et al.* Industrial air emission pollution: Potential sources and sustainable mitigation. *Environmental Emissions*, 2021. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:234150821>.
- NAOUMOV, V. I. *et al.* *Chemical Kinetics in Combustion and Reactive Flows: Modeling Tools and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2019. ISBN 978-1-108-42704-3.
- NETO, A. S. *Escoamentos Turbulentos - Análise Física e Modelagem Teórica*. [S.l.]: Composer - Uberlândia, 2020.
- NETO, H. R. *et al.* Influence of seabed proximity on the vibration responses of a pipeline accounting for fluid-structure interaction. *Mechanical Systems and Signal Processing*, Elsevier, v. 114, p. 224–238, 2019.

NOCEDAL, J.; WRIGHT, S. J. *Numerical Optimization*. 2. ed. New York, NY: Springer, 2006. (Springer Series in Operations Research and Financial Engineering). ISBN 978-0-387-30303-1.

OIJEN, J. A. van; LAMMERS, F.; GOEY, L. P. de. Modeling of complex premixed burner systems by using flamelet-generated manifolds. *Combustion and Flame*, Elsevier, v. 127, n. 3, p. 2124–2134, 2001.

PEPIOT-DESJARDINS, P. *Automatic strategies to model transportation fuel surrogates*. Tese (Doutorado) — Stanford University, Stanford, CA, 2008.

PEPIOT-DESJARDINS, P.; PITTSCH, H. An efficient error-propagation-based reduction method for large chemical kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, Elsevier, v. 154, n. 1-2, p. 67–81, 2008.

PETERS, N. Laminar diffusion flamelet models in non-premixed turbulent combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 10, n. 3, p. 319–339, 1984.

PIERCE, C.; MOIN, P. Progress-variable approach for large-eddy simulation of non-premixed turbulent combustion. *Journal of Fluid Mechanics*, v. 504, p. 73 – 97, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/S0022112004008213>.

PINHEIRO, A. P. *et al.* Modelling of aviation kerosene droplet heating and evaporation using complete fuel composition and surrogates. *Fuel*, v. 305, p. 121564, 2021. ISSN 0016-2361. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236121014459>.

PINHEIRO, A. P. *et al.* Ethanol droplet evaporation: Effects of ambient temperature, pressure and fuel vapor concentration. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 143, p. 118472, 2019. ISSN 0017-9310. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931019309214>.

PITTSCH, H. Large-eddy simulation of turbulent reactive flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, Annual Reviews, v. 38, p. 453–482, 2006.

PIVELLO, M. *et al.* A fully adaptive front tracking method for the simulation of two phase flows. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 58, p. 72–82, 2014. ISSN 0301-9322. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301932213001286>.

POINSOT, T.; VEYNANTE, D. *Theoretical and Numerical Combustion*. 2nd. ed. Philadelphia: R.T. Edwards, Inc., 2005.

POPE, S. B. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation. *Combustion Theory and Modelling*, Taylor & Francis, v. 1, n. 1, p. 41–63, 1997.

PRÉTESEILLE, M. *Including pollutant prediction within a standardized virtual chemistry framework*. 2025. Apresentação de trabalho. Apresentado no International Conference on Numerical Combustion 2025, Roma, Itália.

PRÉTESEILLE, M. *et al.* A virtual chemistry framework compatible with thermodynamic and kinetic standards. *Proceedings of the Combustion Institute*, v. 41, p. 105894, 2025. ISSN 1540-7489. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1540748925001087>.

- RAMÍREZ-MIRANDA, G. *et al.* Dynamic load balance of chemical source term evaluation in high-fidelity combustion simulations. *Computers & Fluids*, 2022. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:252907728>.
- RANZI, E. *et al.* New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes. *Combustion and Flame*, v. 162, n. 5, p. 1679–1691, 2015.
- RANZI, E. *et al.* Reduced kinetic schemes of complex reaction systems: Fossil and biomass-derived transportation fuels. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 46, n. 9, p. 512–542, 2014.
- RAO, S. S. *Engineering Optimization: Theory and Practice*. 4th. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-470-18352-6.
- RAVIKUMAR, A. *et al.* Kinetic simulations of h₂ production from h₂s pyrolysis in sulfur recovery units using a detailed reaction mechanism. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 12, p. 10823–10834, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01549>.
- REZENDE, E.; VEDOVOTTO, J. M. Signed log-uniform initialization: Extending logarithmic sampling to negative domains in evolutionary optimization. In: *Anais do 28º Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica (COBEM)*. Rio de Janeiro: ABCM, 2025. Disponível em: <https://abcm.org.br/proceedings/view/COB2025/2080>.
- RICHTER, H.; HOWARD, J. B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in combustion of single-component fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, Elsevier, v. 26, n. 4-6, p. 565–608, 2000.
- ROSENBROCK, H. H. An automatic method for finding the greatest or least value of a function. *The Computer Journal*, Oxford University Press, v. 3, n. 3, p. 175–184, 1960.
- ROSSUM, G. V.; DRAKE, F. L. *Python 3 Reference Manual*. Scotts Valley, CA: CreateSpace, 2009. Python version 3.13.3.
- SAKOE, H.; CHIBA, S. Dynamic programming algorithm optimization for spoken word recognition. *IEEE Transactions on Acoustics, Speech, and Signal Processing*, IEEE, v. 26, n. 1, p. 43–49, 1978.
- SALEHI, F. *et al.* Sparse-lagrangian MMC simulations of an n-dodecane jet at engine-relevant conditions. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 3577–3585, 2017.
- SANTOS, J. G. de F. *Modelagem matemática e computacional de escoamentos gás-sólido em malha adaptativa dinâmica*. 158 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/27034>.
- SCHAFFER, J. D. *Some experiments in machine learning using vector evaluated genetic algorithms*. Tese (Doutorado) — Vanderbilt University, Nashville, TN, 1984.
- SHETH, P. N.; BABU, B. V. Logarithmic differential evolution (lde) for optimization of kinetic parameters in pyrolysis of biomass. In: . [s.n.], 2008. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:16850915>.

- SINHA, A. *et al.* A review on the processing of aero-turbine blade using 3d print techniques. *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 2022. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:246196448>.
- SMITH, G. P. *et al.* *GRI-Mech 3.0: An optimized detailed chemical reaction mechanism for methane combustion*. 1999. Technical Report. Available at: http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/.
- SOUZA, P. R. C. *et al.* Multi-phase fluid–structure interaction using adaptive mesh refinement and immersed boundary method. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 2022.
- SPALART, P.; VENKATAKRISHNAN, V. On the role and challenges of cfd in the aerospace industry. *The Aeronautical Journal*, v. 120, p. 209 – 232, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/aer.2015.10>.
- STIVAL, L. J. *et al.* Wake modeling and simulation of an experimental wind turbine using large eddy simulation coupled with immersed boundary method alongside a dynamic adaptive mesh refinement. *Energy Conversion and Management*, v. 268, p. 115938, 2022. ISSN 0196-8904. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890422007348>.
- STORN, R.; PRICE, K. Differential evolution – a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. *Journal of Global Optimization*, v. 11, n. 4, p. 341–359, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1008202821328>.
- SUN, Z.; HASSE, C.; SCHOLTISSEK, A. Ignition under strained conditions: A comparison between instationary counterflow and non-premixed flamelet solutions. *Flow, Turbulence and Combustion*, v. 106, p. 1277–1293, 2020. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:225445924>.
- SUTHERLAND, J. C.; PARENTE, A. Combustion modeling using principal component analysis. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 1563–1570, 2009.
- THOMASER, A. *et al.* Optimizing cma-es with cma-es. In: *International Joint Conference on Computational Intelligence*. [s.n.], 2023. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:265368271>.
- THUDI, A. *et al.* Unrolling sgd: Understanding factors influencing machine unlearning. *2022 IEEE 7th European Symposium on Security and Privacy (EuroS&P)*, p. 303–319, 2021. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:238198525>.
- TINOCO, H.; LINDQVIST, H.; FRID, W. Numerical simulation of industrial flows. In: . [s.n.], 2010. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:53867139>.
- URNS, S. R. *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*. 3rd. ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2011.
- VALORANI, M. *et al.* An automatic procedure for the simplification of chemical kinetic mechanisms based on CSP. *Combustion and Flame*, Elsevier, v. 146, n. 1-2, p. 29–51, 2006.
- VANKOVA, O.; FEDOROVA, N. N. Modelling of mixing and ignition of a cold hydrogen jet in a supersonic hot air flow. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1404, 2019. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:212817150>.

- VASERSTEIN, L. N. Markov processes over denumerable products of spaces describing large systems of automata. *Problems of Information Transmission*, v. 5, n. 3, p. 47–52, 1969.
- VEDOVOTO, J. M.; SERFATY, R.; NETO, A. D. S. Mathematical and Numerical Modeling of Turbulent Flows. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, scielo, v. 87, p. 1195 – 1232, jun. 2015. ISSN 0001-3765.
- VILLAR, M. *Análise numérica detalhada de escoamentos multifásicos bidimensionais*. Tese (Doutorado em Engenharias) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.
- VILLAR, M. M. *Detailed Two-Dimensional Numerical Analysis of Multiphase Flows*. 203 p. Tese (Doutorado em Engenharias) — Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/14664>.
- VIRTANEN, P. *et al.* SciPy 1.0: Fundamental algorithms for scientific computing in python. *Nature Methods*, v. 17, p. 261–272, 2020.
- WALSH, S. L. *et al.* Performance of flamelet models with epsilon tracking for diffusion flame simulations. In: *AIAA SciTech 2026 Forum*. [s.n.], 2025. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusId:284078563>.
- WARNATZ, J. The structure of laminar alkane-, alkene-, and acetylene flames. *Symposium (International) on Combustion*, v. 18, n. 1, p. 369–384, 1981. ISSN 0082-0784. Eighteenth Symposium (International) on Combustion. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0082078481800422>.
- WARNATZ, J.; MAAS, U.; DIBBLE, R. W. *Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation*. 4. ed. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006.
- WEN, X. *et al.* Flame structure analysis and composition space modeling of thermodiffusively unstable premixed hydrogen flames — part ii: Elevated pressure. *Combustion and Flame*, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2021.111808>.
- WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames. *Combustion Science and Technology*, v. 27, n. 1-2, p. 31–43, 1981. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00102208108946970>.
- WIERZBICKI, A. P. The use of reference objectives in multiobjective optimization. In: FANDEL, G.; GAL, T. (Ed.). *Multiple Criteria Decision Making Theory and Application*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1980. p. 468–486. ISBN 978-3-642-48782-8.
- WILLIAMS, F. A. *Combustion theory*. [S.l.]: CRC Press, 2018.