



UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA  
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
DOUTORADO EM FÍSICA ATÔMICA E MOLECULAR

Marcelo Gomes da Silva

ESTUDO DA CINÉTICA DA COMBUSTÃO DE  
METANOL EM AR COM IGNIÇÃO POR DESCARGA  
ELÉTRICA DE UMA VELA VEICULAR

Juiz de Fora  
2024

Marcelo Gomes da Silva

**ESTUDO DA CINÉTICA DA COMBUSTÃO DE  
METANOL EM AR COM IGNIÇÃO POR DESCARGA  
ELÉTRICA DE UMA VELA VEICULAR**

Tese de Doutorado apresentada ao Pós-Graduação em Física, área de concentração: Física Atômica e Molecular, da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor.

Orientador

**Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furonos**

**Juiz de Fora  
2024**

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

da Silva, Marcelo Gomes.

Estudo da cinética da combustão de metanol em ar com ignição por descarga elétrica de uma vela veicular / Marcelo Gomes da Silva. -- 2024.

200 f. : il.

Orientador: Maikel Yusat Ballester Furones

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

1. Reações de plasma. 2. Descargas de faísca. 3. Combustão assistida por plasma. 4. Misturas de metanol-ar. 5. Modelagem computacional. I. Furones, Maikel Yusat Ballester, orient. II. Título.

**Estudo da cinética da combustão de metanol em ar com ignição por descarga elétrica de uma vela veicular**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física. Área de concentração: Física.

Aprovada em 24 de outubro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

**Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones** - Orientador

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

**Prof. Dr. Mikhail Benilov**

Universidade da Madeira (UMA)

**Prof. Dr. Pedro Henrique de Almeida Konzen**

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

**Profa. Dra. Maria José Valenzuela Bell**

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

**Prof. Dr. Fernando Sato**

Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF)

**Profa. Dra. Ana Claudia Monteiro Carvalho**

Universidade Federal de São João Del-Rei (UFSJ)

Juiz de Fora, 30/09/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Ana Claudia Monteiro Carvalho, Usuário Externo**, em 24/10/2024, às 18:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Pedro Henrique de Almeida Konzen, Usuário Externo**, em 24/10/2024, às 18:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fernando Sato, Servidor(a)**, em 24/10/2024, às 18:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Mikhail Benilov, Usuário Externo**, em 24/10/2024, às 18:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maikel Yusat Ballester Furones, Professor(a)**, em 25/10/2024, às 08:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Maria Jose Valenzuela Bell, Membro**, em 29/10/2024, às 18:56, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Uff (www2.uff.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **2009883** e o código CRC **A05CCF80**.

*Dedico a todos aqueles que fizeram parte da minha caminhada até aqui, em especial  
meus pais, irmãos e esposa.*

# Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Dr. Maikel Yusat Ballester Furones, pela oportunidade e pelo aprendizado.

Ao Lucas, pelos ensinamentos, contribuições e pela implementação do modelo numérico para o estudo, sem o qual este trabalho não teria sido possível.

Ao Domingos, ex-secretário do Programa de Pós-Graduação em Física, pelo trabalho incessante e pelo apoio.

A todos os meus familiares e à minha esposa.

Aos meus colegas de graduação e pós-graduação.

Aos órgãos de fomento que apoiaram esta pesquisa: FAPEMIG, CAPES, CNPq e UFJF.

*Exu matou um pássaro ontem com uma pedra que só jogou hoje*

Ditado Iorubá

# Resumo

Este estudo investiga o comportamento das espécies químicas em diferentes misturas de ar e metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) sob condições de descarga eletrônica de vela de ignição. Por meio da utilização de parâmetros experimentais, como campo elétrico reduzido, temperatura eletrônica e densidade de elétrons, exploramos os efeitos da descarga em uma variedade de cenários através da simulação numérica. É abordada a complexidade da combustão assistida por plasma, examinando o papel das espécies reativas de oxigênio e nitrogênio (RONS), bem como dos reagentes-chave como H, OH e  $\text{H}_2\text{O}$  na decomposição do metanol. Utilizando um modelo abrangente composto por 112 espécies interconectadas por 1081 processos físicos e químicos, incluindo seções de choque resultantes do impacto de elétrons. Destacamos a adoção de duas abordagens distintas: a primeira considerou dois conjuntos diferentes de parâmetros do ciclo de trabalho para a vela de ignição, enquanto a segunda analisou valores diferentes para a concentração de metanol (5% e 2,5%) na mistura. Observamos o impacto dos parâmetros da descarga na densidade das espécies, enfatizando a produção de poluentes atmosféricos ( $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_2\text{O}$ ), e a predominância dos parâmetros para o ciclo de trabalho 10% sobre o 40%, juntamente com a importância da mistura de 5% de ar e metanol resultando em densidades mais altas e taxas de produção e consumo mais elevadas para a maioria das espécies em comparação com a mistura de 2,5%. Através da minuciosa investigação dos percursos reacionais, o estudo destaca os processos plasm-químicos críticos e suas ramificações na combustão e poluição ambiental. Os achados oferecem perspicácia fundamental sobre os mecanismos que regem os processos de combustão e oxidação, apresentando contribuições significativas para o avanço de tecnologias de combustão mais eficientes e ecologicamente sustentáveis.

**Palavras-chave:** Reações de plasma, Descargas de faísca, Combustão assistida por plasma, Misturas de metanol-ar, Modelagem computacional.



# Abstract

This study investigates the behaviour of chemical species in different mixtures of air and methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) under conditions of spark discharge from the ignition plug. Using experimental parameters such as reduced electric field, electronic temperature, and electron density, we explore the effects of discharge in various scenarios through numerical simulation. The research addresses the complexities of plasma-assisted combustion, examining the role of reactive oxygen and nitrogen species (RONS) and key reactants such as H, OH, and  $\text{H}_2\text{O}$  in methanol decomposition. Employing a comprehensive model composed of 112 interconnected species by 1081 physical and chemical processes, including shock sections resulting from electron impact. We highlight the adoption of two distinct approaches: the first considered two different sets of operating parameters for the ignition plug. In contrast, the second analyzed different values for methanol concentration (5% and 2.5%) in the mixture. We observe the impact of discharge parameters on species density, emphasizing the production of atmospheric pollutants ( $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{CH}_2\text{O}$ ), and the predominance of parameters for the 10% duty cycle over the 40%, along with the importance of the 5% air and methanol mixture resulting in higher densities and production and consumption rates for most species compared to the 2.5% mixture. Through meticulous investigation of reaction pathways, the study highlights critical plasma-chemical processes and their ramifications in combustion and environmental pollution. The findings offer fundamental insights into the mechanisms governing combustion and oxidation processes, presenting significant contributions to the advancement of more efficient and environmentally sustainable combustion technologies.

**Keywords:** Plasma reactions, Spark discharges, Plasma-assisted combustion, Methanol-air mixtures, Computer modeling.

# Lista de Figuras

2.1	Volume de controle. . . . .	24
2.2	a) Discretização do domínio, onde $r_a$ (raio interno) e $r_b$ (raio externo), b) Região da descarga representação dos nós, Silva <i>et al.</i> [49]. . . . .	27
2.3	Discretização do domínio em volumes de controle . . . . .	33
3.1	Conjunto de seções de choque, Seção de Choque Total (TCS) [57, 58, 59, 64], Seções de Choque Total de Ionização (TICS) [60, 61, 62, 64] e estados integrais de excitação por impacto de elétrons [63]. Círculos sólidos representam dados experimentais, linhas sólidas e tracejadas indicam resultados teóricos. . . . .	40
3.2	A função de distribuição de energia eletrônica (EEDF) em função da energia do elétron (eV) para campos elétricos reduzidos de $10^2 Td$ , $10^3 Td$ e $10^4 Td$ , (linhas sólidas do BOLSIG+ (B+), e linhas sólidas com pontos do METHES (MT), subscrito (T) para conjunto de dados teóricos e (X) para conjunto de dados experimentais de seção de choque). . . . .	42
3.3	Média de energia em função de $E/N$ (linhas sólidas do BOLSIG+ (B+), e círculos sólidos do METHES (MT), subscrito (T) para conjunto de dados teóricos e (X) para conjunto de dados experimentais de seção de choque). . . . .	43
3.4	Velocidade de deriva em função de $E/N$ , (linhas sólidas do BOLSIG+ (B+), e linhas sólidas com pontos do METHES (MT), (B) Velocidade de deriva em massa (Bulk) e em (F) fluxo (Flux), círculos sólidos dados experimentais de Hasegawa e Date [66] . . . . .	43
3.5	Coefficiente de difusão em função de $E/N$ , (linhas sólidas do BOLSIG+ (B+), e linhas sólidas com pontos do METHES (MT), (B) Coeficiente de difusão em massa (Bulk) e em (F) fluxo (Flux) do METHES, (LB) Coeficiente de difusão em massa Longitudinal e (TB) Coeficiente de difusão em massa Transversal do BOLSIG+) . . . . .	44
3.6	Coefficiente de ionização reduzida em função de $E/N$ . (linhas sólidas do BOLSIG+ (B+), e linhas sólidas com pontos do METHES (MT), círculos sólidos dados experimentais de Hasegawa e Date [66], Marjanović <i>et al.</i> [69], Schlumbohm e Angew [70] . . . . .	45

4.1	Parâmetros dos ciclos de trabalho a) 10% e b) 40%, conforme Oliveira <i>et al.</i> [13], campo elétrico reduzido ( $E/N$ ) linha vermelha, densidade de elétrons ( $n_e$ ) linha azul e temperatura de elétrons ( $T_e$ ) linha verde. . . .	47
4.2	Evolução da temperatura espaço-temporal para o parâmetro 10%, próximo do final da descarga no centro a temperatura está abaixo de 4000K	49
4.3	Evolução da temperatura espaço-temporal para o parâmetro 40%, mantêm temperaturas acima de 4000K no final da descarga no centro . . . .	49
4.4	Perfil radial de temperatura para tempos de simulação selecionados, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%. . . . .	50
4.5	Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies CH <sub>3</sub> OH, N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> . . . . .	53
4.6	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%, para as espécies N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> and CH <sub>3</sub> OH . . . .	55
4.7	Perfil radial das concentrações das espécies CH <sub>3</sub> OH, N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> em (a) $t = 10^{-6}$ s e (b) $t = 4.0 \times 10^{-3}$ s, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40% . . . . .	57
4.8	Histograma produção / consumo para as espécies CH <sub>3</sub> OH, N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> , nos nós A e E de acordo com os parâmetros 10% e 40% . . . . .	58
4.9	Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies N, O e O <sub>3</sub> . . . . .	60
4.10	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%, para as espécies N, O e O <sub>3</sub> . . . . .	62
4.11	Perfil radial das concentrações das espécies N, O e O <sub>3</sub> , em (a) $t = 10^{-6}$ s e (b) $t = 4.0 \times 10^{-3}$ s, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40% . . . . .	63
4.12	Histograma produção / consumo para as espécies N, O e O <sub>3</sub> , nos nós A e E de acordo com os parâmetros 10% e 40% . . . . .	65
4.13	Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies NO, NO <sub>2</sub> e NO <sub>3</sub> . . . . .	66
4.14	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%, para as espécies NO, NO <sub>2</sub> e NO <sub>3</sub> . . . . .	68
4.15	Perfil radial das concentrações das espécies NO, NO <sub>2</sub> e NO <sub>3</sub> , em (a) $t = 10^{-6}$ s e (b) $t = 4.0 \times 10^{-3}$ s, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40% . . . . .	69
4.16	Histograma produção / consumo para as espécies NO, NO <sub>2</sub> e NO <sub>3</sub> , nos nós A e E de acordo com os parâmetros 10% e 40% . . . . .	71

4.17	Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies OH, H <sub>2</sub> O e H. . . . .	73
4.18	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%, para as espécies OH, H <sub>2</sub> O e H . . . . .	74
4.19	Perfil radial das concentrações das espécies OH, H <sub>2</sub> O e H, em (a) t = 10 <sup>-6</sup> s e (b) t = 4.0 x 10 <sup>-3</sup> s, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40% . . . . .	76
4.20	Histograma produção / consumo para as espécies H, H <sub>2</sub> O e OH nos nós A e E de acordo com os parâmetros 10% e 40%, onde os subscritos são referentes: "a" produção de H <sub>2</sub> O, "b" produção de H, "c" consumo OH, "d" consumo de H, "e" consumo de H <sub>2</sub> O e "f" consumo de H . . . . .	78
4.21	Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>2</sub> O. . . . .	80
4.22	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%, para as espécies CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>2</sub> O . . . . .	81
4.23	Perfil radial das concentrações das espécies CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>2</sub> O, em (a) t = 10 <sup>-6</sup> s e (b) t = 4.0 x 10 <sup>-3</sup> s, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40% . . . . .	83
4.24	Histograma produção / consumo para as espécies CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>2</sub> O, nos nós A e E de acordo com os parâmetros 10% e 40% . . . . .	85
4.25	Gráfico temporal da temperatura nos nós A e E. Linhas sólidas indicam a mistura de 5%, enquanto linhas tracejadas indicam a mistura de 2,5%. . . . .	87
4.26	Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies CH <sub>3</sub> OH, N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> . . . . .	88
4.27	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%, para as espécies N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub> OH . . . . .	90
4.28	Perfil radial das concentrações das espécies CH <sub>3</sub> OH, N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> em (a) t = 10 <sup>-6</sup> s e (b) t = 4.0 x 10 <sup>-3</sup> s, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5% . . . . .	92
4.29	Histograma produção / consumo para as espécies CH <sub>3</sub> OH, N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> , nos nós A e E de acordo com as misturas a 2,5% e 5% . . . . .	94
4.30	Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies N, O e O <sub>3</sub> . . . . .	96
4.31	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%, para as espécies N, O e O <sub>3</sub> . . . . .	97

4.32	Perfil radial das concentrações das espécies N, O e O <sub>3</sub> , em (a) $t = 10^{-6}$ s e (b) $t = 4.0 \times 10^{-3}$ s, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5% . . . . .	98
4.33	Histograma produção / consumo para as espécies N, O e O <sub>3</sub> , nos nós A e E de acordo com as misturas a 2,5% e 5% . . . . .	101
4.34	Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies NO, NO <sub>2</sub> e NO <sub>3</sub> . . . . .	102
4.35	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%, para as espécies NO, NO <sub>2</sub> e NO <sub>3</sub> . . . . .	103
4.36	Perfil radial das concentrações das espécies NO, NO <sub>2</sub> e NO <sub>3</sub> , em (a) $t = 10^{-6}$ s e (b) $t = 4.0 \times 10^{-3}$ s, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5% . . . . .	104
4.37	Histograma produção / consumo para as espécies NO, NO <sub>2</sub> e NO <sub>3</sub> , nos nós A e E de acordo com as misturas a 2,5% e 5% . . . . .	106
4.38	Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies OH, H <sub>2</sub> O e H. . . . .	108
4.39	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%, para as espécies OH, H <sub>2</sub> O e H . . . . .	110
4.40	Perfil radial das concentrações das espécies OH, H <sub>2</sub> O e H, em (a) $t = 10^{-6}$ s e (b) $t = 4.0 \times 10^{-3}$ s, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5% . . . . .	111
4.41	Histograma produção / consumo para as espécies H, H <sub>2</sub> O e OH nos nós A e E de acordo com as misturas a 2,5% e 5% . . . . .	114
4.42	Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>2</sub> O. . . . .	115
4.43	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%, para as espécies CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>2</sub> O . . . . .	117
4.44	Perfil radial das concentrações das espécies CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>2</sub> O, em (a) $t = 10^{-6}$ s e (b) $t = 4.0 \times 10^{-3}$ s, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5% . . . . .	118
4.45	Histograma produção / consumo para as espécies CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>2</sub> O, nos nós A e E de acordo com as misturas a 2,5% e 5% . . . . .	120
4.46	Análise de fluxo das reações para a oxidação assistida por plasma do CH <sub>3</sub> OH gerado pela vela de ignição, onde a) representa o nó A e b) representa o nó E. . . . .	123

B.1	Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $N_2(v_1, v_2, v_3)$ . . . . .	171
B.2	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies $N_2(v_1, v_2, v_3)$ . . . . .	172
B.3	Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $N_2(A^3)$ , $N_2(a'^1)$ e $N_2(C^3)$ . . . . .	173
B.4	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies $N_2(A^3)$ , $N_2(a'^1)$ e $N_2(C^3)$ . . . . .	174
B.5	Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $O_2(v_1, v_2, v_3)$ . . . . .	175
B.6	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies $O_2(v_1, v_2, v_3)$ . . . . .	176
B.7	Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $N(^2D)$ , $O(^1D)$ e $O(^1S)$ . . . . .	177
B.8	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies $N(^2D)$ , $O(^1D)$ e $O(^1S)$ . . . . .	178
B.9	Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $H_2$ , $HNO$ , e $NH$ . . . . .	179
B.10	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies $H_2$ , $HNO$ , e $NH$ . . . . .	180
B.11	Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $CH_3$ , $CH_3O$ , e $CH_2OH$ . . . . .	181
B.12	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies $CH_3$ , $CH_3O$ , e $CH_2OH$ . . . . .	182
B.13	Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $HCO$ , $C_2H_2$ , e $C_2H_4$ . . . . .	183
B.14	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies $HCO$ , $C_2H_2$ , e $C_2H_4$ . . . . .	184
B.15	Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $N_2(v_1, v_2, v_3)$ . . . . .	185
B.16	Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies $N_2(v_1, v_2, v_3)$ . . . . .	186

B.17 Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $N_2(A^3)$ , $N_2(a^1)$ e $N_2(C^3)$ . . . . .	187
B.18 Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies $N_2(A^3)$ , $N_2(a^1)$ e $N_2(C^3)$ . . . . .	188
B.19 Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $O_2(v_1, v_2, v_3)$ . . . . .	189
B.20 Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies $O_2(v_1, v_2, v_3)$ . . . . .	190
B.21 Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $N(^2D)$ , $O(^1D)$ e $O(^1S)$ . . . . .	191
B.22 Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies $N(^2D)$ , $O(^1D)$ e $O(^1S)$ . . . . .	192
B.23 Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $H_2$ , $HNO$ , e $NH$ . . . . .	193
B.24 Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies $H_2$ , $HNO$ , e $NH$ . . . . .	194
B.25 Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $CH_3$ , $CH_3O$ , e $CH_2OH$ . . . . .	195
B.26 Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies $CH_3$ , $CH_3O$ , e $CH_2OH$ . . . . .	196
B.27 Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies $HCO$ , $C_2H_2$ , e $C_2H_4$ . . . . .	197
B.28 Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies $HCO$ , $C_2H_2$ , e $C_2H_4$ . . . . .	198

# Lista de Tabelas

3.1	Espécies consideradas no modelo . . . . .	37
4.1	Taxas de reações de produção nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies $N_2$ , $O_2$ and $CH_3OH$ . . . . .	56
4.2	Taxas das reações de consumo nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies $N_2$ , $O_2$ and $CH_3OH$ . . . . .	57
4.3	Taxas de reações de produção nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies $N$ , $O$ e $O_3$ . . . . .	64
4.4	Taxas de reações de consumo nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies $N$ , $O$ e $O_3$ . . . . .	66
4.5	Taxas de reações de produção nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies $NO$ , $NO_2$ e $NO_3$ . . . . .	72
4.6	Taxas de reações de consumo nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies $NO$ , $NO_2$ e $NO_3$ . . . . .	72
4.7	Taxas de reações de produção nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies $OH$ , $H_2O$ e $H$ . . . . .	79
4.8	Taxas das reações de consumo nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies $OH$ , $H_2O$ e $H$ . . . . .	79
4.9	Taxas de reações de produção nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies $CO$ , $CO_2$ e $CH_2O$ . . . . .	86
4.10	Taxas das reações de consumo nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies $CO$ , $CO_2$ e $CH_2O$ . . . . .	86
4.11	Taxas das reações de produção nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies $N_2$ , $O_2$ and $CH_3OH$ . . . . .	93
4.12	Taxas das reações de consumo nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies $N_2$ , $O_2$ and $CH_3OH$ . . . . .	95
4.13	Taxas das reações de produção nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies $N$ , $O$ e $O_3$ . . . . .	100
4.14	Taxas das reações de consumo nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies $N$ , $O$ e $O_3$ . . . . .	102
4.15	Taxas das reações de produção nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies $NO$ , $NO_2$ e $NO_3$ . . . . .	107



4.16	Taxas das reações de consumo nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies NO, NO <sub>2</sub> e NO <sub>3</sub> . . . . .	107
4.17	Taxas das reações de produção nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies OH, H <sub>2</sub> O e H . . . . .	113
4.18	Taxas das reações de consumo nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies OH, H <sub>2</sub> O e H . . . . .	113
4.19	Taxas das reações de produção nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>2</sub> O . . . . .	119
4.20	Taxas das reações de consumo nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies CO, CO <sub>2</sub> e CH <sub>2</sub> O . . . . .	121
A.1	Processo cinético usado na simulação . . . . .	142
A.2	Continuação . . . . .	143
A.3	Continuação . . . . .	144
A.4	Continuação . . . . .	145
A.5	Continuação . . . . .	146
A.6	Continuação . . . . .	147
A.7	Continuação . . . . .	148
A.8	Continuação . . . . .	149
A.9	Continuação . . . . .	150
A.10	Continuação . . . . .	151
A.11	Continuação . . . . .	152
A.12	Continuação . . . . .	153
A.13	Continuação . . . . .	154
A.14	Continuação . . . . .	155
A.15	Continuação . . . . .	156
A.16	Continuação . . . . .	157
A.17	Continuação . . . . .	158
A.18	Continuação . . . . .	159
A.19	Continuação . . . . .	160
A.20	Continuação . . . . .	161
A.21	Continuação . . . . .	162
A.22	Continuação . . . . .	163
A.23	Continuação . . . . .	164
A.24	Continuação . . . . .	165
A.25	Continuação . . . . .	166
A.26	Continuação . . . . .	167
A.27	Continuação . . . . .	168
A.28	Continuação . . . . .	169

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>Modelagem física e numérica</b>	<b>24</b>
2.1	Modelo físico . . . . .	24
2.1.1	Balanco de energia e massa . . . . .	24
2.1.2	Balanco da quantidade de movimento . . . . .	26
2.1.3	Forma diferencial . . . . .	26
2.1.4	Colisões eletrônicas e termo fonte energético . . . . .	28
2.1.5	Termo fonte de massa . . . . .	29
2.2	Metodologia numérica . . . . .	31
2.2.1	Separação e operadores . . . . .	31
2.2.2	Método dos volumes finitos . . . . .	32
2.2.3	Esquema upwind . . . . .	33
2.2.4	Algoritmo SIMPLE . . . . .	34
2.2.5	Termos fonte . . . . .	34
2.2.6	Aspectos computacionais . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Construção do ciclo cinético</b>	<b>36</b>
3.1	Conjunto de seções de choque do metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) . . . . .	36
3.1.1	Métodos computacionais . . . . .	37
3.1.2	Dados de entrada . . . . .	39
3.1.3	Obtenção dos parâmetros . . . . .	41
3.2	Implementação do conjunto de seções de choque ao ciclo cinético . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b>	<b>47</b>
4.1	Simulação com parâmetros dos ciclos de trabalho 10% e 40% . . . . .	50
4.2	Simulação com misturas de 2,5% e 5% de ar+metanol . . . . .	87
4.3	Análise comparativa da produção de oxigênio atômico . . . . .	121
4.4	Análise de fluxo das reações para a oxidação assistida por plasma do $\text{CH}_3\text{OH}$ . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>126</b>

<b>Referências</b>	<b>130</b>
<b>A Ciclo cinético</b>	<b>141</b>
<b>B Densidade das espécies intermediárias</b>	<b>170</b>

# 1 Introdução

Atualmente, cerca de 95% da energia de transporte vem de combustíveis líquidos derivados do petróleo, com os veículos leves, como carros de passageiros, representando uma parte significativa dessa demanda. A busca por combustíveis de aviação e diesel, principalmente para transporte comercial, está aumentando mais rapidamente do que a pela gasolina. Apesar das melhorias na eficiência do transporte esperadas no futuro, a demanda global por energia de transporte continua a crescer, levantando questões sobre a possibilidade de atendê-la sem depender de combustão. O transporte de bens e pessoas é responsável por cerca de 20% da energia primária global consumida e gera aproximadamente 23% das emissões de CO<sub>2</sub>, representando cerca de 14% das emissões globais totais de gases de efeito estufa [1]. Alguns países, principalmente os ligados a união europeia, estão promovendo ações restritivas para a produção de veículos com motores de combustão interna [2], esses veículos ainda serão a maioria no mundo, com perspectiva de 10-16% de fontes renováveis, como eletricidade e hidrogênio, do total de energia consumida para transporte [3]. Portanto, estima-se que 90% da energia para transporte ainda será produzida por compostos de petróleo até 2040 [1].

Uma forma de mitigar essa dependência dos compostos do petróleo é a adoção dos biocombustíveis. Estes são classificados em três categorias distintas de acordo com sua obtenção: primeira, segunda e terceira geração. Os biocombustíveis de primeira geração são produzidos a partir de culturas alimentares, como o bioetanol feito de amido e cana-de-açúcar. Já os biocombustíveis de segunda geração são derivados de culturas não alimentares, como a biomassa lignocelulósica. Por fim, os biocombustíveis de terceira geração são obtidos de microalgas e micróbios [4]. Essa classificação reflete a fonte de matéria-prima utilizada na produção dos biocombustíveis e influencia suas características e aplicabilidades. Os mais comuns são Bioetanol/e-etanol, Biodiesel/diesel-renovável/e-diesel, Bio Metano e Metanol. Dentre estes o mais destacado é o etanol, e tomando o Brasil como referência na produção e consumo, projeções indicam que sua demanda para o setor de transporte aumentará em 85% até 2040, resultando em uma produção de 51,8 bilhões de litros, quase o dobro do registrado em 2016 [5].

Além do etanol como biocombustível que pode contribuir para reduzir a dependência dos combustíveis fósseis, também temos o metanol, conhecido como álcool metílico,

---

emergindo como uma substância de importância crucial no contexto energético. Originário de pesquisas e desenvolvimentos em motores de ignição por centelha, o metanol tem se mostrado um combustível promissor, trazendo consigo uma série de benefícios e aplicações significativas. A China é o destaque na sua produção, sendo também o maior consumidor [6]. Atualmente, o metanol é uma substância cuja produção se estende desde fontes não renováveis, como dióxido de carbono atmosférico e industrial, biomassa, carvão e gás natural, a fontes renováveis, como cana-de-açúcar, milho, palha de arroz, biogás e algas, abrangendo as 3 gerações. O uso de biomassa como matéria-prima para a produção de metanol oferece uma alternativa sustentável capaz de mitigar os efeitos do aquecimento global e a poluição ambiental. As etapas do processo de conversão de biomassa em metanol se assemelham às empregadas na transformação de carvão em metanol. Por outro lado, a produção de metanol a partir de gás natural é destacada como uma abordagem mais ambientalmente amigável, já que o gás de síntese gerado a partir do metano possui baixas concentrações de poluentes, incluindo metais, compostos halogenados e enxofre. No cenário atual de crescente preocupação com o efeito estufa, a rota tecnológica para converter  $\text{CO}_2$  em metanol ganhou destaque. No entanto, a adoção de rotas tecnológicas como carvão para metanol, biomassa para metanol e gás natural para metanol na indústria pode resultar em emissões adicionais de  $\text{CO}_2$ , exacerbando o problema. Estratégias como captura e armazenamento de carbono, combinadas com recuperação química, têm sido propostas como soluções para mitigar esses impactos ambientais, fornecendo uma visão de uma "economia do metanol" sustentável, renovável e neutra em carbono [7].

O uso de metanol remonta a 1661, quando foi descoberto por Robert Boyle. Ele produziu metanol puro através da retificação do vinagre de madeira bruto sobre cal. Inicialmente reconhecido como um combustível de aquecimento na Europa no início do século XX, o metanol foi posteriormente empregado como combustível automotivo na década de 1920 em resposta às preocupações com a escassez de petróleo naquela década. A busca por uma maior eficiência do motor, visando à redução do consumo, levou ao desenvolvimento de combustíveis refinados com maior resistência à detonação [8, 9]. Ao longo dos anos, observou-se que álcoois simples como metanol e etanol apresentam resistência significativa à detonação, atribuída à ausência de comportamento de coeficiente de temperatura negativo. Esses álcoois mostraram melhorias de desempenho notáveis, especialmente em corridas de carros, onde misturas contendo metanol e benzeno eram comumente usadas em carros de Grand Prix, incluindo modelos pré-guerra da Alfa Romeo e Bugatti [9], mais recentemente o metanol também foi muito popular em corridas nos EUA, utilizado de 1965 a 2007 na IndyCar racing. O seu banimento se deu a razões principalmente de segurança. O metanol não produz nuvens opacas de fumaça em caso de acidente, pois as chamas de metanol são invisíveis [10]. Na aviação, o metanol era empregado devido aos benefícios associados ao número de octano e ao calor latente, especialmente durante a decolagem e situa-

ções que exigiam potência máxima. Dada a importância da densidade de energia na propulsão aérea, sistemas altamente turbinados geralmente preferem combustíveis hidrocarbonetos puros. No entanto, durante a decolagem, quando o desempenho máximo ao nível do mar era crucial, misturas suplementares de metanol e água eram usadas como supressores de detonação, injetadas juntamente com o combustível principal na entrada do compressor [9]. Atualmente, o metanol pode ser misturado com gasolina, conforme estabelecido pelo padrão DIN EN 228, sendo parcialmente utilizado na China em misturas como M85 (85% em volume de metanol e 15% em volume de gasolina) ou M100 (metanol puro) em motores de combustão interna em veículos leves. Sendo também amplamente considerado o combustível economicamente viável do futuro para aplicações marítimas [11, 12].

Nos motores de ignição por centelha, a combustão é iniciada a partir de uma descarga gerada entre os eletrodos da vela de ignição [13]. Os processos de descarga são divididos em três fases: quebra, descarga de arco e descarga de brilho [14]. Durante a fase de quebra, uma alta energia elétrica é depositada no gás em nanossegundos, uma vez que a voltagem de quebra é da ordem de quilo volts [15]. Na descarga de arco em baixas pressões de gás, não há ignição, pois requer altas pressões para ocorrer, ocorrendo quase que imediatamente, durando cerca de  $1 \mu\text{s}$ , passando para a fase de descarga de brilho, que é semelhante à descarga de arco, sendo a única diferença a temperatura mais baixa do cátodo. Esta última fase é responsável por liberar cerca de 90% da energia de descarga em alguns milissegundos, com a corrente elétrica variando na ordem de miliampères e a voltagem de centenas de volts [16]. Outra característica do plasma da vela de ignição é sua temperatura. Quando o plasma é aplicado a um sistema de combustão, permite a disponibilização de um número significativo de radicais livres, íons e moléculas excitadas que promovem reações químicas. O plasma pode ser classificado em plasma térmico e plasma não térmico de acordo com a temperatura de elétrons, íons e moléculas [17].

Em um estado de plasma térmico, energia cinética suficiente é trocada entre elétrons, íons e moléculas para alcançar o equilíbrio térmico. Portanto, cerca de 50% da energia do plasma é consumida como perda de calor no eletrodo ou ao redor dele. Por outro lado, no caso do plasma não térmico, a temperatura dos elétrons é significativamente mais alta do que a dos íons e moléculas. Neste caso, a perda de calor é baixa e a reação química pode ser promovida usando o alto nível de energia dos elétrons. Na combustão convencional, um núcleo de chama é gerado em um ponto e a combustão prossegue à medida que a chama se expande. No entanto, o plasma não térmico também é chamado de ignição volumétrica porque vários núcleos de chama são gerados e a combustão prossegue. Como múltiplos núcleos de chama ocorrem e a combustão prossegue em um amplo volume, a velocidade de propagação da chama pode ser melhorada [18].

A temperatura do plasma é classificada em quatro tipos:  $T_e$  (elétron) tem o maior

valor, na ordem de  $10.000\text{ K}$  ( $1\text{ eV}$ ),  $T_v$  (vibração),  $T_r$  (rotação) e  $T_t$  (translacional), os dois últimos são bastante baixos, próximos à temperatura ambiente, muitas vezes caracterizados por  $T_e > T_v > T_r > T_t$ . Este tipo de plasma não-equilibrado é denominado plasma não-termal. Para fazer a transição do não-termal para o equilíbrio térmico, é necessário um tempo suficientemente grande, conforme estudos de Kinoshita *et al.* [19] com vela de ignição. Durante o processo de descarga, ocorre a dissociação, excitação e ionização moleculares, resultantes das colisões de elétrons energizados com moléculas e átomos, formando radicais, íons e espécies eletronicamente e ro-vibracionalmente excitadas. Portanto, investigações numéricas do plasma de baixa temperatura são necessárias, uma vez que ele compreende espécies quimicamente reativas, responsáveis pelas primeiras etapas da oxidação do combustível, e a relação entre a voltagem aplicada à vela de ignição com a temperatura do gás e a produção de espécies reativas não é direta [20].

Trabalhos recentes destacam a importância de pesquisas experimentais e teóricas sobre o processo de ignição por centelha [21, 19, 22, 23, 24, 25, 15, 16, 26, 27]. Pyszczyk *et al.* desenvolveram um modelo abrangente de ignição para modelagem tridimensional (3D) de dinâmica de fluidos computacional em motores de ignição por centelha. Calculando a difusão de calor da centelha em direção à mistura circundante com um modelo unidimensional (1D), o modelo zero-dimensional (0D) é usado para critérios finais de inflamabilidade, considerando as mudanças na temperatura da superfície da centelha e as propriedades locais da mistura [21]. Kinoshita *et al.* investigaram as temperaturas vibracionais e rotacionais em um plasma de descarga por centelha usando espectroscopia de emissão óptica, e a influência da velocidade do fluxo de ar e da pressão ambiente nessas temperaturas [19]. Wang *et al.* apresentaram um estudo numérico da ignição e combustão sob a ação da descarga pulsada de nanossegundos de alta voltagem mencionada para melhorar a combustão enxuta e expandir o limite de combustão enxuta de um motor de ignição por centelha [22]. Kammermann *et al.* usaram espectroscopia de desagregação induzida por centelha para medições locais de razão de equivalência ar-combustível de misturas de metano-ar pré-misturadas por uma descarga de um sistema de ignição indutivo em uma célula de volume constante [23]. Mao *et al.* apresentaram um modelo cinético de plasma de não equilíbrio modificado desenvolvido para simular a evolução temporal de partículas produzidas durante a descarga de nanossegundos e seu pós-brilho, os caminhos dos radicais O e H foram analisados [24]. Aplicaram diferentes intensidades de campo elétrico reduzido  $E/N$  e diferentes durações de descarga ao processo de descarga. Em outro trabalho, o aprimoramento da ignição usando uma descarga híbrida repetitiva de nanossegundos e corrente contínua é estudado em misturas  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$  em pressão atmosférica usando um método híbrido ZDPlasKin-CHEMKIN [25]. Huang *et al.* apresentaram experimentos com pressão de até  $40\text{ bar}$  e temperatura de até  $450\text{ K}$  para avaliar a tensão e corrente de quebra, com diferentes lacunas de vela de ignição [15]. Em outro estudo, as temperaturas vibracionais

e rotacionais do plasma de descarga são avaliadas quantitativamente por uma série temporal de medidas espectrais com diferentes energias e estratégias de descarga no ar sob pressão atmosférica, com base nos espectros de emissão molecular positiva do  $N_2$  [16]. Merola *et al.* examinaram os efeitos da injeção de água nas características de combustão e suas emissões [26]. Uma análise termodinâmica foi realizada em conjunto com visualização de chama e espectroscopia em ciclos específicos [26]. Mais recentemente tivemos o trabalho de Mineise *et al.* [27], que analisa a formação de plasmas totalmente ionizados em ar ambiente por meio de descargas pulsadas de nanossegundos, chamadas de centelhas térmicas. Apresentando uma caracterização experimental da densidade de elétrons durante o pulso, revelando um aumento rápido até  $10^{19} cm^{-3}$  em cerca de  $0,5 ns$ . Isso é observado por técnicas de espectroscopia de emissão óptica, juntamente com a medição do diâmetro da descarga. E, também desenvolvendo um modelo cinético 0D para explicar essas observações, incluindo 100 reações, 12 espécies e 12 estados eletrônicos excitados. Destacando a importância da cinética dos estados eletrônicos excitados de N e O.

O ciclo cinético utilizado contempla um total de 112 espécies, abrangendo elétrons, íons negativos e positivos, espécies neutras e estados excitados. Essas entidades são interconectadas por meio de um ciclo cinético composto por 1081 reações. Destaca-se o emprego do ciclo cinético mais abrangente do que aqueles encontrados na literatura para a análise da mistura ar-metanol. Temos como base o mecanismo San Diego com 247 reações e 50 espécies, partindo da identificação do conjunto mínimo de reações elementares necessárias para descrever a combustão do metanol com precisão em diversas condições [28], sofrendo variações como a encontrada no trabalho de E. Fernandez-Tarrazo *et al.* [29], nos quais os cálculos indicam que a difusão térmica tem pouca influência na combustão do metanol e que modelos simples de transporte de espécies são adequados para chamas pré-misturadas e não pré-misturadas. Sendo também alvo de maiores reduções, como as relatadas por Pichler e Nilsson [30], apresentando um mecanismo composto por 18 espécies e 55 reações irreversíveis, sendo pequeno o suficiente para ser adequado para simulações de grandes vórtices. O mecanismo foi reduzido e otimizado usando o mecanismo abrangente AramcoMech 2.0 [31] como ponto de partida, para manter o desempenho em condições estequiométricas para a faixa de pressão e temperatura relevantes para as condições do motor de combustão interna. Há trabalhos que fazem uso de ciclos cinéticos mais extensos, mas que, de acordo com os resultados obtidos a partir dos ciclos reduzidos, não influenciam de forma sistemática na obtenção dos mesmos, trazendo um grande custo computacional [32, 33].

Este estudo tem como objetivo modelar descargas elétricas em misturas gasosas, com foco na mistura ar-metanol, para simular o processo de ignição em motores de combustão interna. A proposta inclui modelos físico-químicos e matemáticos simplificados para representar o fenômeno, gerando distribuições espaço-temporais das concentrações das espécies químicas mais relevantes para a combustão. Um destaque do trabalho é a



---

obtenção inédita de parâmetros de enxame a partir das seções de choque do metanol, fornecidas pelo Laboratório de Espectroscopia Atômica e Molecular (LEAM) da Universidade Federal de Juiz de Fora. Essas seções de choque, além de serem pioneiras em estudos semelhantes, também foram utilizadas para a obtenção das taxas de colisão de moléculas com elétrons, sendo encontradas no ciclo cinético empregado neste trabalho. Além disso, o estudo identifica as principais reações químicas, calculando suas taxas de produção e consumo e avaliando a temperatura do sistema. A análise utiliza grandezas físicas obtidas de experimentos reais com velas automotivas, como campo elétrico reduzido, temperatura eletrônica e densidade eletrônica, que servem como parâmetros de entrada nos modelos matemáticos. Esses parâmetros, baseados em medições experimentais, aproximam ainda mais os resultados da realidade, proporcionando uma representação mais fiel do processo de ignição.

O presente trabalho está estruturado em cinco capítulos, sendo este o primeiro deles. O Capítulo 2, intitulado "Modelagem Física e Numérica", aborda de forma concisa os modelos matemáticos empregados para descrever a descarga elétrica provocada por uma vela de ignição veicular, bem como as técnicas utilizadas na implementação numérica e computacional desses modelos. No Capítulo 3, "Construção do Ciclo Cinético", será detalhada a elaboração do ciclo cinético adotado, acompanhada de uma análise minuciosa das seções de choque associadas para o metanol. No Capítulo 4, "Resultados e Discussão", serão apresentados os resultados das densidades das espécies químicas mais relevantes ao processo de combustão, tanto em termos temporais quanto espaciais. Esta apresentação será realizada sob duas perspectivas distintas: a primeira abordará duas configurações diferentes do funcionamento da vela de ignição, enquanto a segunda se concentra em uma configuração fixa, considerando densidades iniciais variáveis da mistura reativa. Serão fornecidas discussões e comparações desses resultados com aqueles encontrados na literatura especializada. Por fim, o Capítulo 5, "Conclusão", oferecerá um resumo dos principais resultados obtidos, juntamente com considerações finais pertinentes ao estudo realizado.

## 2 Modelagem física e numérica

Neste capítulo, forneceremos uma visão sucinta dos principais aspectos do modelo matemático utilizado no estudo, enquanto uma descrição mais abrangente pode ser encontrada nos trabalhos anteriores [20, 34, 35], que são referentes a implementação da modelagem computacional para a simulação da descarga elétrica em gases. O modelo considera uma mistura gasosa na região em torno de uma descarga elétrica e leva em conta vários processos macroscópicos e microscópicos, como transferência de calor e massa, dinâmica de fluidos, colisões em nível molecular, mudanças na energia interna e concentração de espécies, condução e convecção, bem como conservação de energia e momentum.

### 2.1 Modelo físico

#### 2.1.1 Balanço de energia e massa

Iniciamos apresentando um modelo para o balanço de energia e massa em um volume de controle (Figura 2.1) constante no tempo.

Esse balanço deriva da primeira lei da termodinâmica e é expresso como

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

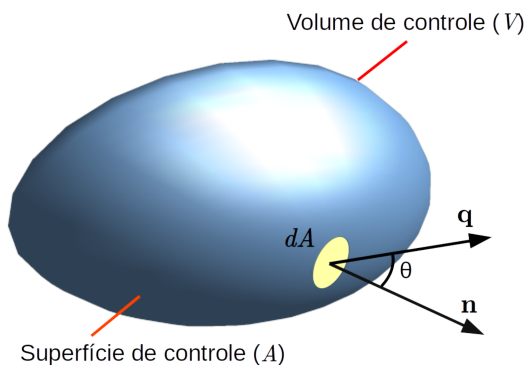


Figura 2.1: Volume de controle.

onde,  $\dot{E}$  é a variação da energia no volume de controle,  $\dot{E}_{\text{in}}$  a variação da energia que entra,  $\dot{E}_{\text{out}}$  a variação da energia que sai e  $\dot{E}_{\text{g}}$  a variação da energia gerada.

Os três primeiros termos incluem energias térmica, cinética e potencial, representadas por

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

Sendo  $\rho$  a densidade do gás,  $C_v$  o calor específico a volume constante,  $T$  temperatura,  $u$  a velocidade do gás e  $U$  a energia potencial.

Há um termo de variação do trabalho realizado na equação (2.1) que é desprezado devido à constância do volume. A variável  $E_{\text{g}}$  representa a taxa de geração de calor devido a efeitos Joule, mudanças de fase ou reações químicas. No entanto, para simplificar o modelo, o foco principal foi na geração de calor, com a exclusão de alguns efeitos, enquanto mantemos o impacto das reações químicas. A equação (2.2) pode ser expressa como a variação total de energia  $\dot{E}$  em um volume de controle devido a efeitos de condução, convecção e geração interna de calor.

$$\dot{E} = \dot{E}_{\text{condução}} - \dot{E}_{\text{convecção}} + \dot{E}_{\text{g}} \quad (2.3)$$

A taxa de variação de energia no volume de controle é representada pela equação (2.4), integral da taxa de energia volumétrica.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho C_v T dV \quad (2.4)$$

Assim é obtida a taxa total de calor que atravessa a superfície de controle, a partir dos termos responsáveis pela condução e convecção do calor no volume de controle, identificados na equação

$$- \int_A (\Phi \cdot \mathbf{n} + \rho C_v T (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})) dA \quad (2.5)$$

Aqui,  $\Phi$  é o fluxo de calor difusivo,  $\mathbf{n}$  o vetor normal à superfície e  $\mathbf{u}$  o vetor velocidade do gás.

$$\int_V \dot{g} dV \quad (2.6)$$

A equação (2.6) representa a relação de todo o calor gerado no interior do volume de controle, pela variação do calor ( $\dot{g}$ ) gerado internamente no volume de controle. A equação governante da variação de energia no volume de controle, considerando todas essas contribuições pelas equações (2.4), (2.5) e (2.6) é expressa na equação (2.7), onde o sinal negativo indica a direção do fluxo de fora para dentro do volume de controle.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho C_v T dV = - \int_A \rho C_v T (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dA - \int_A \Phi \cdot \mathbf{n} dA + \int_V \dot{g} dV \quad (2.7)$$

Para a equação da massa no volume de controle, consideramos sua construção a partir do balanço de massa, que é expressa por

$$\dot{M} = \dot{M}_{\text{in}} - \dot{M}_{\text{out}} + \dot{M}_{\text{g}} \quad (2.8)$$

Onde  $\dot{M}$  é a variação temporal da massa no volume de controle,  $\dot{M}_{\text{in}}$  a variação da massa que entra no volume de controle,  $\dot{M}_{\text{out}}$  variação da massa que sai do volume de controle, sendo que, estes dois últimos termos e  $\dot{M}_g$  variação da massa gerada no interior do volume de controle. Considerando efeitos de condução e convecção de massa no volume, expressos por

$$- \int_A \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dA - \int_A \rho(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dA \quad (2.9)$$

Temos que,  $\mathbf{j}$  é o vetor fluxo de massa, e  $\rho(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})$  representa o fluxo convectivo através da área  $dA$ . A expressão (2.9) é obtida de maneira semelhante à expressão (2.5) para o balanço de energia. Combinando esses termos com o termo  $\dot{M}_g$ , obtemos a forma integral do balanço de massa para o volume de controle

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho dV = - \int_A \rho(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dA - \int_A \mathbf{j} \cdot \mathbf{n} dA + \int_V \dot{M}_g dV \quad (2.10)$$

### 2.1.2 Balanço da quantidade de movimento

No modelo aplicado temos outro fator a ser considerado, o balanço da quantidade de movimento  $Q$  no volume de controle, representado por

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{\text{in}} - \dot{Q}_{\text{out}} + \dot{Q}_g \quad (2.11)$$

no qual temos,  $\dot{Q}$  a variação temporal da quantidade de movimento no volume de controle,  $\dot{Q}_{\text{in}}$  variação da quantidade de movimento que entra no volume de controle,  $\dot{Q}_{\text{out}}$  variação da quantidade de movimento que sai do volume de controle, estes dois termos referem-se à taxa de acumulação da quantidade de movimento convectiva e viscosa no volume de controle e por fim  $\dot{Q}_g$  é o somatório das forças que atuam no sistema.

Estes termos são expressos integralmente como

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \mathbf{u} dV = - \int_A \rho \mathbf{u}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}) dA - \int_A \boldsymbol{\tau} \cdot \mathbf{n} dA - \int_A p \mathbf{n} dA + \int_V \mathbf{f}_b dV \quad (2.12)$$

Onde  $p$  representa a pressão por unidade de área e  $\mathbf{f}_b$  é a força por unidade de volume, podendo incluir efeitos como força gravitacional, centrífuga, de Coriolis e eletromagnética. O termo de forças aplicadas e a variação temporal da quantidade de movimento são ignorados neste estudo, considerando um escoamento estacionário. Os valores de pressão e quantidade de movimento devem ser obtidos entre os passos temporais na resolução das equações de transporte de massa e energia.

### 2.1.3 Forma diferencial

Podemos apresentar, então, o modelo completo na forma diferencial. Utiliza-se o teorema da divergência para transformar integrais de superfície em integrais de volume, reescrevendo a equação (2.9). Podendo ser expressada em termos de integrais de

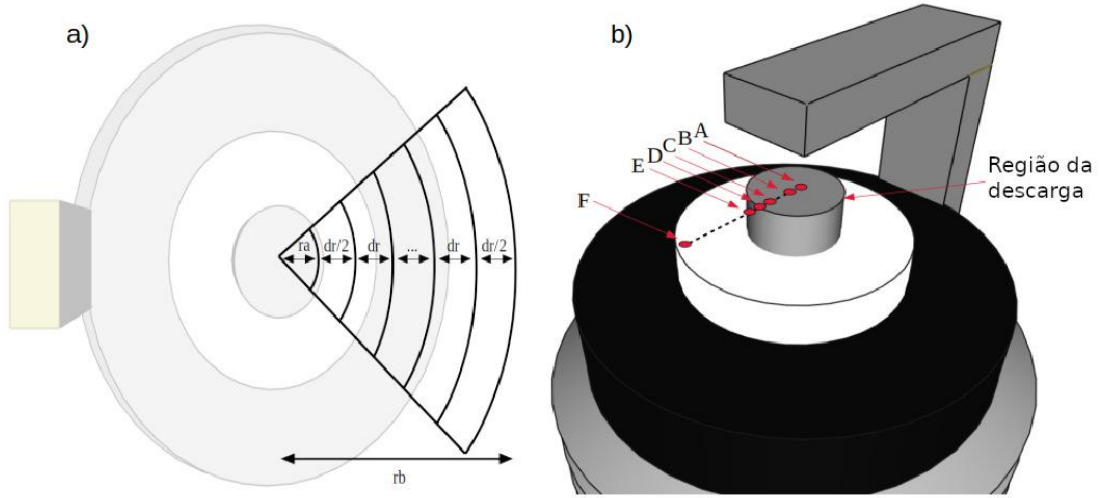


Figura 2.2: a) Discretização do domínio, onde  $r_a$  (raio interno) e  $r_b$  (raio externo), b) Região da descarga representação dos nós, Silva *et al.* [49].

volume para representar a variação temporal da energia. Considerando a lei de Fourier, relacionando o fluxo de calor aos gradientes de temperatura, e realizando algumas substituições, leva à equação de balanço de energia para um fluido

$$\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho C_v T \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \dot{q} \quad (2.13)$$

onde  $\lambda$  é a condutividade térmica oriunda da substituição  $\Phi = -\lambda \nabla T$ .

Similarmente, ao derivar a equação (2.10), que expressa o balanço de massa no volume de controle, usando a lei de Fick e realizando substituições, obtém-se a equação para a variação temporal da densidade

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{u} N_i) + \nabla \cdot (D \nabla N_i) + \dot{M} \quad (2.14)$$

temos  $D$  coeficiente de difusão molar (ou coeficiente de difusão mássico), que representa a taxa de propagação de uma espécie química no meio, que surgiu da substituição  $\mathbf{j} = -D \nabla N_i$ , com  $N_i$  sendo a densidade da  $n$ -ésima espécie.

Por fim, a equação de quantidade de movimento (2.12) é reescrita, considerando que o fluido é newtoniano, e a tensão viscosa  $\tau$  é substituída pela relação constitutiva  $\mu \nabla \mathbf{u}$ . Aqui,  $\mu$  representa a viscosidade do fluido.

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) = \nabla \cdot \mu \nabla \mathbf{u} - \nabla p \quad (2.15)$$

Temos agora um conjunto de equações diferenciais referentes ao balanço de energia para um fluido, balanço de massa e quantidade de movimento. O próximo passo envolve

a definição das condições de contorno e iniciais para o fenômeno em estudo. Considere a região ao redor da descarga elétrica que contém uma mistura gasosa de interesse, representada por  $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ , e o intervalo de tempo observado como  $I = (0, t_f] \subset \mathbb{R}^+$ . É necessário especificar as condições iniciais de temperatura no domínio, as condições iniciais das espécies presentes na mistura, juntamente com as condições de contorno em  $\Gamma = \partial\Omega$ . O sistema apresenta condições de contorno de Dirichlet, onde os valores das variáveis de interesse são conhecidos a priori no contorno do domínio.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) &= 0 & em & \Omega I \\
\nabla \cdot \rho \mathbf{u} &= \nabla \cdot \mu \nabla \mathbf{u} - \nabla p, & em & \Omega I \\
\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho C_v T \mathbf{u}) &= \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \dot{q}, & em & \Omega I \\
T(x, t = t_0) &= T_0 & em & \Omega \\
T(x) &= T_0 & em & \Gamma I \\
\frac{\partial N_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{u} N_i) &= \nabla \cdot (D \nabla N_i) + \dot{M}_n & em & \Omega I \quad n = 1, \dots, n_{esp} \\
N_i(x, t = t_0) &= N_i(t_0) & em & \Omega \\
N_i(x) &= N_{n0} & em & \Gamma I
\end{aligned} \tag{2.16}$$

Para um fluido incompressível com densidade constante  $\rho = \rho_0$ , essa equação se reduz a

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad em \quad \Omega I$$

Esta forma simplificada mostra que, para fluidos incompressíveis, a divergência do campo de velocidade  $\mathbf{u}$  permanece nula em qualquer instante de tempo no domínio  $\Omega$ . Nas expressões apresentadas, o deslocamento associado de partículas carregadas entre os eletrodos não é incorporado. Essa ausência é inerente a um modelo bidimensional (conforme ilustrado na Figura 2.2) e corresponde à desconsideração de qualquer fluxo líquido de partículas carregadas transversal ao domínio. Em outras palavras, para cada partícula carregada que deixa o domínio em direção à região superior ( $z > 0$ ), há uma contraparte que adentra o domínio vinda de baixo ( $z < 0$ ) [20].

#### 2.1.4 Colisões eletrônicas e termo fonte energético

Outro aspecto de suma importância são os processos de transferência de energia entre os elétrons e as diversas moléculas presentes na mistura. Esses elétrons desempenham o papel crucial de portadores de energia, cuja distribuição no gás resulta no aquecimento do sistema. Em modelos fluidos destinados a descrever descargas elétricas em gases, é essencial possuir conhecimento acerca de coeficientes de transporte e constantes de velocidade. Tais parâmetros são dependentes da função de distribuição de energia dos elétrons. Para obter essa distribuição, é necessário resolver a equação de Boltzmann para os elétrons, fornecendo o entendimento aprofundado em questões

fundamentais para a compreensão do comportamento dos elétrons no sistema e contribuindo para a precisão do modelo.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f - \frac{e}{m} \mathbf{E} \cdot \nabla_V f = C[f] \quad (2.17)$$

Aqui,  $f$  é a função de distribuição eletrônica,  $\mathbf{v}$  a velocidade eletrônica,  $\mathbf{E}$  é o campo elétrico,  $C[f]$  representa as mudanças em  $f$  devido às colisões com as espécies,  $e$  e  $m$  são a carga e a massa do elétron, respectivamente.

Os elétrons são comumente responsáveis pela transmissão de energia no gás, e as diferenças na entrega e nas perdas energéticas podem resultar em aumento de temperatura devido a perdas radiativas, condutividade térmica e expansão do gás. A expressão que representa a energia depositada no gás pelos elétrons é dada por

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

onde  $e$  é a carga do elétron,  $[N_e]$  a concentração de elétrons e  $v_e$  é a velocidade dos elétrons.

A taxa de aquecimento no caso adiabático pode ser expressa usando a equação do balanço de energia. Nesta equação de balanço, a energia dos elétrons é redistribuída de forma translacional para os elétrons e para as espécies do gás, além de um termo energético de origem química. Este balanço energético é dado por

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

Onde  $\dot{E}_{\text{elc}} = \frac{3}{2} \frac{d([N_e]T_e)}{dt}$  representa a potência translacional dos elétrons com colisões inelásticas e elásticas incluídas,  $\dot{E}_{\text{gas}} = \frac{1}{\gamma-1} \frac{d(NT_{\text{gas}})}{dt}$  é o complemento translacional das espécies moleculares, e  $\dot{E}_{\text{qui}} = \sum_i Q_i \frac{d[N_i]}{dt}$  é a potência liberada/absorvida nos processos químicos. Sendo  $T_e$  a temperatura eletrônica,  $\gamma$ ,  $N$  e  $T_{\text{gas}}$  o coeficiente adiabático do gás, a densidade (em partícula  $cm^{-3}$ ) e a temperatura, respectivamente.  $Q_i$  é a energia liberada/absorvida do  $i$ -ésimo processo químico, e  $N_i$  é a concentração da  $i$ -ésima espécie na mistura. Reescrevendo a equação (2.19) substituindo os termos relacionados temos

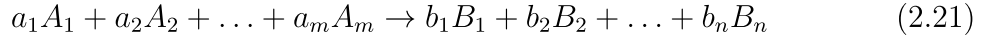
$$\frac{1}{\gamma-1} \frac{d(NT_{\text{gas}})}{dt} = e[N_e]v_e|\mathbf{E}| - \frac{3}{2} \frac{d([N_e]T_e)}{dt} - \sum_i Q_i \frac{d[N_i]}{dt} \quad (2.20)$$

Dessa forma, temos a maneira como a energia é distribuída no volume de controle, e esse balanço está incluído no termo  $\dot{E}_g$ .

### 2.1.5 Termo fonte de massa

O cálculo do termo fonte de massa para diversas espécies é semelhante ao realizado para o termo fonte energético. A modelagem dos termos fonte é baseada na Lei de

Ação das Massas, Kittel e Kroemer [36]. Inicialmente, considera-se a seguinte reação química



Onde  $a_j$  e  $b_j$  representam coeficientes estequiométricos, e  $A_j$  e  $B_j$  representam os reagentes e produtos, respectivamente. Se cada componente químico se comportar como um gás ideal, então podemos escrever

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

A Lei de Ação das Massas na cinética química afirma que a velocidade com que um produto químico é produzido é proporcional ao produto das concentrações dos reagentes. Por exemplo, para a reação  $A + B \rightarrow C$ , temos

$$\frac{d[C]}{dt} = k[A][B] \quad (2.23)$$

onde  $k$  é uma constante de reação expressa na forma de Arrhenius como segue

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{k_b T}} \quad (2.24)$$

onde  $A$  é a constante pré-exponencial,  $E_a$  a energia de ativação e  $k_b$  a constante de Boltzmann. Muitas reações são reversíveis, e a Lei de Ação das Massas também se aplica às reações reversas. Se considerarmos a reação reversa  $C \rightarrow A + B$ , obtemos um sistema de equações diferenciais em termos das concentrações:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_{-1}[C] - k_1[A][B] \quad (2.25)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{-1}[C] - k_1[A][B] \quad (2.26)$$

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

Além disso, existem reações entre elétrons e diversas espécies no gás, para as quais as constantes de velocidade são calculadas de forma diferente. Um exemplo do cálculo da constante de velocidade, expressa em termos da energia cinética dos elétrons  $\varepsilon$ , é mostrado abaixo

$$k_{snk} = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^\infty \sigma_{snk} \varepsilon f_d(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.28)$$

$$k_{skn^*} = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^\infty \sigma_{skn} \varepsilon f(\varepsilon - \varepsilon_{skn}^*) d\varepsilon \quad (2.29)$$

Onde  $k$  é a constante de velocidade do processo de colisão inelástica  $k \rightarrow n$ ,  $n \rightarrow k$ , que interage com o componente "s" do gás, e  $\sigma$  é a seção de choque do processo. Os valores de seção de choque  $\sigma$  e suas respectivas energias  $\varepsilon_{skn}^*$  para vários tipos de processos (formação de íons, excitação vibracional e translacional) são obtidos da literatura, Pitchford e Boeuf [37]. Esses valores de constantes de reação, após o cálculo, são utilizados no sistema de equações diferenciais em (2.25)-(2.27).



## 2.2 Metodologia numérica

Através das suposições e simplificações anteriores, foi desenvolvido o modelo matemático que descreve o comportamento das espécies, incluindo os balanços energético e químico. Considera-se um domínio fechado  $\Omega \cup \Gamma \subset \mathbb{R}^2$  discretizado em pontos uniformemente espaçados  $S = (r_i); i = 0, \dots, I_r$ , onde  $I_r$  é o número de intervalos de tamanho  $\Delta r$  na direção radial, conforme ilustrado na Figura 2.2 obtida do trabalho de Silva *et al.* [38]. A discretização dos operadores é realizada nas próximas seções, com ênfase no domínio cilíndrico, escolhido devido à simetria angular aproximada de fenômenos dessa natureza. Em um sistema bidimensional, a região de descarga seria representada por um círculo de raio 1 mm Oliveira *et al.* [13], permitindo modelar o fenômeno de forma radial. Nesta seção, de forma resumida apresentamos as metodologias numéricas para a resolução do modelo na forma temporal e espacial.

### 2.2.1 Separação e operadores

O modelo original foi dividido em sub-modelos para simplificar a resolução do problema inicial. Inicialmente, consideramos um problema de valor inicial com  $L_1$  e  $L_2$  operando sobre  $u$ . Ao escolher um pequeno intervalo de tempo  $\Delta t$ , resolvemos sucessivamente os problemas para  $v$  e  $w$ .

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= (L_1 + L_2)u, & u(0) &= u_0 \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= L_1v, & v(0) &= u_0 \\ \frac{\partial w}{\partial t} &= L_2w, & w(0) &= v(\Delta t) \end{aligned} \quad (2.30)$$

A solução obtida de  $v$  é usada como condição inicial para  $w$ , resultando em uma solução aproximada consistente para  $u(\Delta t)$ .

Esse procedimento é respaldado por uma expansão em série de Taylor, demonstrando a aproximação consistente. A estratégia visa separar os termos fontes das equações diferenciais de balanço de massa e energia, representadas por  $L_1$  e  $L_2$ . As equações para esses termos fontes são dadas por

$$\begin{aligned} L_1 &= \dot{g} = \sum_{j=1}^J q_j r_j \\ L_2 &= -\nabla \cdot (\rho C_v T \mathbf{u}) + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) \end{aligned} \quad (2.31)$$

A energia liberada nos processos químicos é representada por  $q_j$ , podendo ser exotérmica ou endotérmica. A taxa de reação,  $r_j$ , é dada por  $r_j = k_j(T) \prod_{i=1}^I [N_i]^{\mu_{ij}}$ , sendo que,  $k_j(T)$  é a constante de taxa dependente da temperatura, dada por  $k_j(T) = T^{\beta_j} A_j e^{-E_j/RT}$ , nessa equação,  $j$  representa a  $j$ -ésima reação,  $N_i$  é a fração molar da  $i$ -ésima espécie,  $\beta_j$  é o expoente de temperatura,  $A_j$  é o fator pré-exponencial,  $E_j$

é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases. Esses parâmetros são essenciais para modelar as contribuições cinéticas das reações químicas no sistema.

Adicionalmente, para o termo fonte de massa, temos

$$L_1 = \dot{M} = \sum_{j=1}^J \nu_{ij} r_j, \quad (2.32)$$

$$L_2 = -\nabla \cdot (\mathbf{u}N_i) + \nabla \cdot (D\nabla N_i)$$

onde  $\nu_{ij} = (\nu''_{ij} - \nu'_{ij})$  são coeficientes estequiométricos.

A estratégia pode ser resumida brevemente da seguinte maneira: primeiro, o termo fonte em cada equação é separado e resolvido separadamente para um determinado passo de tempo; em seguida, a solução é usada como condição inicial para resolver as equações diferenciais, respectivamente, também com o mesmo passo de tempo.

## 2.2.2 Método dos volumes finitos

O método dos volumes finitos é usado para discretizar a difusão e a convecção nas equações de transporte de massa e energia. A equação para transporte de massa (2.14) na forma discretizada

$$\frac{\rho_n^{t+1} - \rho_n^t}{\Delta t} \Delta V_i = (uA\rho_n^t)_w - (uA\rho_n^t)_e + \left( D_e A_e \frac{\rho_{nE}^t - \rho_{nP}^t}{dr} \right) - \left( D_w A_w \frac{\rho_{nP}^t - \rho_{nW}^t}{dr} \right) \quad (2.33)$$

Para o transporte de energia (2.13), fica da seguinte forma

$$(\rho C_v)_i \frac{\partial T}{\partial t} \Delta V_i = (uA\rho C_v T^t)_w - (uA\rho C_v T^t)_e + \left( \lambda_e A_e (\rho C_v)_w \frac{T_E^t - T_P^t}{dr} \right) - \left( \lambda_w A_w (\rho C_v)_w \frac{T_P^t - T_W^t}{dr} \right) \quad (2.34)$$

Os subscritos  $P$ ,  $E$  e  $W$  referem-se aos nós principais da célula, central, leste e oeste, respectivamente. Os subscritos  $w$  e  $e$  referem-se às faces oeste e leste do volume de controle. A discretização temporal é restrita ao índice  $t$ , onde  $X(t)$  representa o valor da variável  $X$  no tempo  $t$ , enquanto  $X(t+1)$  representa o valor no próximo passo de tempo. A Figura 2.3 mostra esse esquema de discretização.

A partir da Figura 2.3, é possível visualizar o volume de controle  $P$  e suas faces correspondentes  $A_w$  e  $A_e$ . Devido à simetria axial imposta no problema, as áreas das duas faces que definem cada célula são diferentes. Assim, é conveniente usar  $A_i = d\phi \times r_i \times dz$  e postular  $d\phi = 1$  e  $dz = 1$ . Da mesma forma,  $\Delta V_i$  é o elemento de volume  $i$ , definido como  $\Delta V_i = 0,5 \times (d\phi \times r_{i+1/2} \times r_{i+1/2} - d\phi \times r_{i-1/2} \times r_{i-1/2}) \times dz$ .

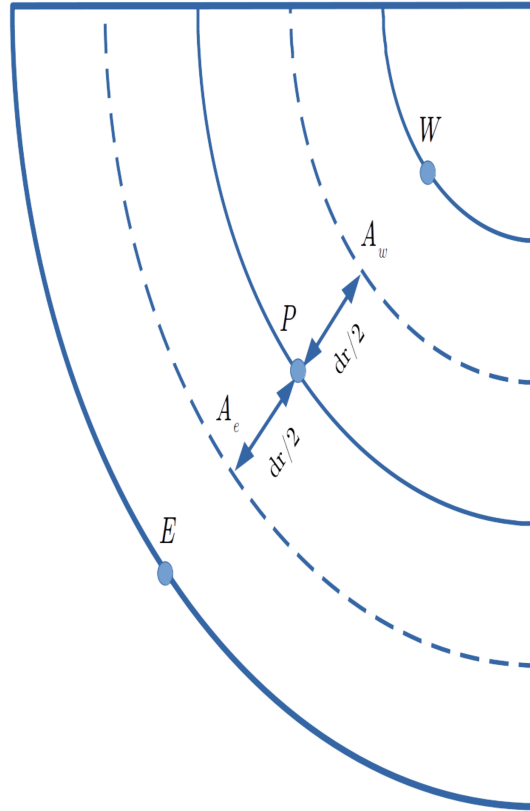


Figura 2.3: Discretização do domínio em volumes de controle

### 2.2.3 Esquema upwind

O termo de convecção é discretizado no método dos volumes finitos. Após essa discretização, é necessário um esquema para representar as variáveis para o termo de convecção nas faces do volume de controle. Então, a forma discretizada desse termo é

$$\frac{d}{dr}(u\rho_n) = (uA\rho_n)_w - (uA\rho_n)_e \quad (2.35)$$

A discretização deste termo envolve métodos de predição para a variável  $\rho_n$  nas faces do volume de controle, sendo utilizado o esquema conhecido como upwind polinomial de terceira ordem (TOPUS). A representação da variável de interesse nas faces é realizada considerando a velocidade e utilizando métodos específicos para casos em que a velocidade é maior ou menor que zero. Além disso, estratégias são adotadas para representar as variáveis  $\rho$  e  $C_v$  nas faces do volume de controle, essenciais na discretização do termo convectivo. As variáveis, como o coeficiente de difusão das espécies ( $D$ ), têm seus valores estimados com base na literatura e dependem da temperatura. O procedimento é ilustrado em um meio heterogêneo, e as variáveis são determinadas de acordo com dados disponíveis na literatura. Em resumo, o esquema adotado para considerar efeitos convectivos segue a ideia proposta por Queiroz *et al.* [39]. Nesse contexto, é possível obter até a terceira ordem de convergência.

## 2.2.4 Algoritmo SIMPLE

A resolução da equação (2.15) gera dois novos problemas: o termo convectivo apresenta uma relação não linear entre as variáveis (ex:  $\rho u^2$ ), e as duas primeiras equações em (2.16) estão intrinsicamente acopladas, devido à presença de cada componente de velocidade em ambas as equações de quantidade de movimento e continuidade. A complexidade principal reside no papel desempenhado pela pressão.

Ao interpolar linearmente as pressões nas extremidades  $E$  e  $W$ , o termo do gradiente de pressão  $\frac{\partial p}{\partial x}$  na equação da quantidade de movimento é dado por

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{p_E - p_W}{2\delta x} \quad (2.36)$$

Entretanto, ao considerar uma malha escalonada para as componentes de velocidade, a discretização deve contemplar valores para uma das variáveis nos nós principais (campo de pressão) e nós secundários nas faces do volume de controle (velocidade).

O algoritmo SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) é um método desenvolvido para obter valores de pressão e velocidade a partir de estimativas iniciais fornecidas. No primeiro estágio do algoritmo, uma estimativa inicial para a pressão  $p^*$  é determinada, sendo retirada da equação de Van der Waals para gases reais.

A correção da pressão é obtida para todos os pontos, levando em conta a equação da continuidade discretizada para a correção da pressão  $p_0$ . O processo de correção da pressão é iterativo, e a sobre-relaxação é aplicada para facilitar a convergência. Essa abordagem permite a obtenção de soluções autenticadas para o problema de acoplamento entre pressão e velocidade em escoamentos multifásicos.

## 2.2.5 Termos fonte

A abordagem para a resolução dos termos fonte nas equações (2.13) e (2.14) foi conduzida de maneira distinta, conforme anteriormente descrito. O módulo ZDPlasKin [40], foi empregado para converter as reações químicas, delineadas na relação (2.21), em um sistema de equações diferenciais ordinárias, expressas como  $y' = f(y, t)$ . O termo fonte energético foi determinado mediante o emprego do balanço energético local, conforme especificado na equação (2.19), enquanto a obtenção da temperatura local foi alcançada por meio da equação (2.20).

O módulo ZDPlasKin, por sua vez, utiliza o módulo Dvode para resolver o sistema de equações diferenciais ordinárias, o qual, em última análise, emprega um método de passo múltiplo implícito. Inicialmente, foi abordado o método de Euler implícito

$$y_{k+1} = y_k + hf(t_{k+1}, y_{k+1}) \quad (2.37)$$

Esse método é designado como "implícito" devido à necessidade de avaliar os valores da função  $f$ , tendo  $y_{k+1}$  como argumento, sendo que esse valor ainda precisa ser computado.

Para a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias presente neste modelo, foi adotado o método de Fórmulas de Diferenciação Regressiva (Backward Differentiation Formulas - BDF), amplamente utilizado em problemas considerados "stiff", Wanner e Hairer [41]. Sua forma geral é expressa por

$$y_{k+1} = \sum_{i=1}^n \alpha_i y_{k+1-i} + h\beta_0 f(t_{k+1}, y_{k+1}) \quad (2.38)$$

Ressalta-se que, para a aplicação eficaz desse método, os parâmetros  $\beta_0$  e  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$  devem ser previamente determinados, o que é realizado por meio do método dos coeficientes a serem determinados.

### 2.2.6 Aspectos computacionais

Em face da complexidade temporal inerente à resolução do modelo, demandando cerca de 24 dias para simular  $10^{-2}$ s do fenômeno, tornou-se crucial explorar estratégias de aceleração na obtenção dos resultados. No entanto, devido aos desafios de concorrência das threads ao empregar o módulo ZDPlasKin, optou-se por uma abordagem paralela independente de memória compartilhada, utilizando a memória distribuída por meio da API MPI (Message Passing Interface).

Foi adotada uma estratégia de distribuição de tarefas entre os processos, com essa distribuição intermediada por um processo mestre responsável por alocar trabalho e gerenciar os resultados computados. A paralelização do código concentrou-se na região de maior demanda temporal, especialmente na resolução das equações diferenciais ordinárias e na obtenção da temperatura local.

A separação dos operadores, conforme detalhado anteriormente, resultou em duas operações com demandas temporais distintas, uma vez que a resolução das equações diferenciais parciais é consideravelmente mais rápida do que a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias. Diante dessa disparidade temporal, faz jus uma busca por métodos que acelerassem a obtenção dos resultados.

Foram também realizados testes de convergência, conduzidos para avaliar a precisão numérica das simulações por meio de diferentes discretizações espaciais ( $\Delta r$ ) e temporais ( $\Delta t$ ). Especificamente, os parâmetros de simulação incluíram um domínio de 50, 150, 450 e 1350 nós e passos de tempo que variaram entre  $10^{-8}$  s e  $10^{-11}$  s. Os erros absolutos foram calculados pela diferença máxima entre os valores simulados e os da malha de referência, mostrando que o refinamento das discretizações resultou em uma aproximação mais próxima da solução de referência [34].

## 3 Construção do ciclo cinético

O modelo em consideração abarca um conjunto total de 112 espécies, englobando elétrons, íons negativos e positivos, espécies neutras e estados excitados, como detalhado na Tabela 3.1. Essas entidades estão interligadas por meio de um ciclo cinético composto por 1081 reações (vide ANEXO A).

Inicialmente, utilizou-se um ciclo cinético pronto para uso em processos plasma-químicos nas misturas de nitrogênio-oxigênio, originado do trabalho "Plasma Kinetics in Atmospheric Gases" de M. Capitelli, C.M. Ferreira, B.F. Gordiets e A.I. Osipov [42], no qual foi modificado em trabalhos anteriores [20, 35, 38] com a inclusão de novas reações, tal como realizado neste estudo. Neste contexto, conduziu-se uma investigação de ciclos cinéticos envolvendo o metanol, com ênfase na identificação das principais espécies. Vale ressaltar que a maioria dos estudos a respeito do metanol se concentram na cinética de combustão [28, 29, 30, 31]. A partir das espécies, foram selecionadas as reações pertinentes, sendo que muitas delas já estavam presentes nos trabalhos consultados, mas a maioria foi obtida a partir de duas bases de dados, nomeadamente, NIST Chemical Kinetics Database [43] e UMIST [44].

Adicionalmente, foram incorporadas ao ciclo seções de choque de impacto de elétrons, abrangendo processos como excitação, ionização, dissociação, recombinação, adição e remoção. As seções de choque utilizadas foram extraídas do banco de dados LXCat [40] para as espécies  $N_2(X^1; v = 0 - 8)$ ,  $N_2(A^3)$ ,  $O_2(X^3; v = 0 - 4)$ ,  $O_2(a^1)$ ,  $N$ ,  $O$ ,  $NO$ ,  $O_3$ ,  $N_2O$ ,  $C$ ,  $CH_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $H$ ,  $H_2O$ . Para nossa espécie em estudo ( $CH_3OH$ ) não há conjuntos de seções de choque disponíveis nos bancos de dados, sendo assim, foi realizado um estudo para obtenção de um conjunto que pudesse ser utilizado no modelo cinético.

### 3.1 Conjunto de seções de choque do metanol ( $CH_3OH$ )

Para adquirir um conjunto abrangente de seções de choque, é imperativo não apenas extrair dados diretamente da literatura, especialmente ao lidar com descargas elétricas em gases. Em tais contextos, é prática comum obter parâmetros eletrônicos por meio do cálculo da Função de Distribuição de Energia Eletrônica (EEDF), obtida através da resolução da Equação de Boltzmann para elétrons (BE) Equação (2.17). Esses parâ-

Tabela 3.1: Espécies consideradas no modelo

Elétrons	Neutras	Eletronicamente e Vibracionalmente Excitadas	Íons Positivos	Íons Negativos
e	N, N <sub>2</sub> , O, O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> , v = 1 - 8)	N <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> <sup>+</sup> , N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	O <sup>-</sup> , O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
	O <sub>3</sub> , NO, N <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> , B <sup>3</sup> , a <sup>1</sup> , C <sup>3</sup> )	N <sub>4</sub> <sup>+</sup> , O <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
	NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	O <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> , b <sup>1</sup> , 4.5eV)	O <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sup>+</sup> , N <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	NO <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> O <sup>-</sup>
	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> , H	O <sub>2</sub> (X <sup>3</sup> , v = 1 - 4)	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , O <sub>2</sub> <sup>+</sup> N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
	OH, HO <sub>2</sub> , NH, NH <sub>2</sub>	O( <sup>2</sup> D, <sup>1</sup> S), N( <sup>2</sup> D, <sup>2</sup> P)	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sup>-</sup>
	NH <sub>3</sub> , HCO, HCN	CN(A <sup>2</sup> Π), CN(B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> )	CO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CO <sup>+</sup> , C <sup>+</sup>	
	H <sub>2</sub> CO, HNO	CH <sub>3</sub> OH(1 <sup>3</sup> A <sup>''</sup> )	CH <sup>+</sup> , CH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
	HNO <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH(1 <sup>1</sup> A <sup>''</sup> )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> OH <sup>+</sup>	
	CO, CO <sub>2</sub> , CN, C	CH <sub>3</sub> OH(2 <sup>3</sup> A <sup>''</sup> )	CH <sub>2</sub> O <sup>+</sup> H, CH <sub>3</sub> OH <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CH <sub>3</sub> OCH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
	CH, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH(2 <sup>1</sup> A <sup>''</sup> )	NH <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> CO <sup>+</sup>	
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H		HCO <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> CO <sup>+</sup> , H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	
	CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>3</sub> CHO, CH <sub>3</sub> O			
	CH <sub>2</sub> OH, CH <sub>2</sub> O, CH <sub>3</sub> CO			

metros são conhecidos como "Parâmetros do Enxame Eletrônico" ou "Electron Swarm Parameters", e compreendem coeficientes de difusão e ionização reduzida, velocidade de deriva e energia média. Após a obtenção desses parâmetros, realiza-se uma comparação com dados existentes na literatura, para que possa ser assegurado o seu uso no ciclo cinético.

A análise desses parâmetros proporciona uma compreensão mais aprofundada dos distintos tipos de descargas em gases, englobando descargas Townsend, pós-descargas e eventos de ruptura com gases nobres ou atmosféricos [45]. Este procedimento contribui significativamente para o avanço do conhecimento nas áreas de cinética de plasma, processos de transporte e desenvolvimento de tecnologias baseadas em plasma.

### 3.1.1 Métodos computacionais

As propriedades de transporte de elétrons em plasmas podem ser teoricamente obtidas a partir do campo elétrico de duas maneiras distintas. O primeiro método resolve diretamente a Equação de Boltzmann para elétrons por meio de aproximações, como a Aproximação de Dois Termos (TTA) [46, 47, 48, 49]. O segundo método rastreia o movimento aleatório de agrupamentos de elétrons e colisões com partículas neutras por meio de códigos de Monte Carlo (MCC) [50, 51, 52]. No nosso caso, empregaremos ambas as abordagens como meios de confirmação dos resultados.

Para colisões eletrônicas, a Função de Distribuição de Energia Eletrônica (EEDF) é obtida pela resolução da Equação de Boltzmann (2.17). A resolução direta da Equação de Boltzmann (EB) é uma tarefa desafiadora, a qual não abordaremos neste trabalho. No entanto, apresentaremos os passos necessários para sua solução. A equação de Boltzmann pode ser expandida em coordenadas esféricas, e o método de aproximação binomial pode ser utilizado para simplificar a complexidade. Neste contexto, a função

de distribuição  $f$  pode ser expandida da seguinte forma:

$$f(v, t, z, \cos \theta) \approx f_0(v, t, z) + f_1(v, t, z) \cos \theta \quad (3.1)$$

Aqui,  $\theta$  representa o ângulo entre o vetor de velocidade eletrônica e a direção do campo elétrico, enquanto  $f_0$  e  $f_1$  correspondem, respectivamente, à homogeneidade e heterogeneidade da função de distribuição de energia eletrônica.

$$v_d = \mu E \quad (3.2)$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} f_0 d\varepsilon \quad (3.3)$$

$$\mu N = -\frac{\gamma}{3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{Q} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon \quad (3.4)$$

$$D_T N = \frac{\gamma}{3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{Q} f_0 d\varepsilon \quad (3.5)$$

$$D_L N = D_T N - \frac{E}{N} \frac{\gamma}{3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{Q} \frac{\partial g_0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon - \mu N \frac{E}{N} \int_0^\infty \varepsilon^{1/2} g_0 d\varepsilon \quad (3.6)$$

$$\frac{\alpha_k}{N} = \frac{\gamma}{(\mu N)(E/N)} \int_0^\infty \varepsilon Q_k f_0 d\varepsilon \quad (3.7)$$

Os parâmetros de enxame podem ser compreendidos ao considerar a progressão espaço-temporal de uma singular avalanche de elétrons dentro de um campo elétrico constante e estável  $E$ . No software BOLSIG+, esses parâmetros são obtidos por meio de um conjunto de equações matemáticas. A energia média na equação (3.3) é determinada pela integração da energia do elétron  $\varepsilon$  com a porção isotrópica da função de distribuição de elétrons  $f_0$ , que é o termo de ordem zero na expansão harmônica esférica do espaço de velocidade. Por simplificação temos a quantidade  $\gamma = (2e/m_e)^{1/2}$ , onde  $e$  e  $m_e$  representam, respectivamente, a carga e a massa do elétron, e  $N$  é a densidade do gás. A função densidade de probabilidade gaussiana que caracteriza a avalanche é impulsionada por uma velocidade do centro de massa, equação (3.2), determinada pela mobilidade do elétron, equação (3.4), que inclui a seção de choque efetiva total de transferência de momento  $Q$ , e também colisões superelásticas e elétron-íon Coulombianas. A avalanche passa por processos de difusão transversal e longitudinal, com coeficientes de difusão  $D_T$  equação (3.5) e  $D_L$  equação (2.7), respectivamente. Eles dependem do componente de primeira ordem da expansão do gradiente de densidade da função de distribuição  $g_0$ , que é uma perturbação de  $f_0$  devido ao gradiente de densidade.

O coeficiente reduzido de Townsend equação (3.7) determina o primeiro coeficiente de ionização de Townsend e o número total de elétrons criados por unidade de comprimento, que é descrito pela seção de choque  $Q_x$ , que é o coeficiente de excitação reduzido para o processo  $x$  [49] e [53].



$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{T} \frac{m_e}{2} \sum_{k=1}^{N_e} \int_{t_0}^{t_f} \|\mathbf{v}_k(t)\|^2 dt \quad (3.8)$$

$$\mathbf{w} = \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \rangle \quad (3.9)$$

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle (\mathbf{r} - \langle \mathbf{r} \rangle)^2 \rangle \quad (3.10)$$

$$\tilde{\mathbf{w}} = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{N_e} \int_{t_0}^{t_f} \mathbf{v}_k(t) dt \quad (3.11)$$

$$\tilde{\mathbf{D}} = \sum_{k=1}^{N_e} \left( \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_f} \mathbf{r}_k(t) \mathbf{v}_k(t) dt - \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_f} \mathbf{r}_k(t) dt \cdot \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_f} \mathbf{v}_k(t) dt \right) \quad (3.12)$$

O Método de Monte Carlo (MCC) é empregado no programa METHES para calcular parâmetros de transporte, como velocidade  $w$  e coeficiente de difusão  $D$  para fluxo (flux) (equações (3.9), (3.10)), e massa (bulk) (equações (3.11), (3.12)), respectivamente. As taxas de reação, a EEDF, e a energia média são derivadas pela média temporal das energias de todas as trajetórias de elétrons para misturas gasosas arbitrárias, onde as posições  $\mathbf{r}$ , velocidades  $\mathbf{v}$ , são obtidas através do código escrito em Matlab.

Este estudo utiliza softwares livres como BOLSIG+ (versão de 12/2019) e o METHES (versão de 06/2015), ambos amplamente validados por seus desenvolvedores e reconhecidos na comunidade de modelagem de plasmas [54, 55, 56]. Notavelmente, a velocidade computacional é uma característica distintiva, com o BOLSIG+ fornecendo soluções para a equação de transporte de Boltzmann mais rapidamente do que o METHES, tornando-o uma opção computacionalmente mais eficiente. No entanto, a precisão em condições variáveis difere da TTA e pode apresentar acurácia reduzida, principalmente em cenários com valores mais altos de  $E/N$ , onde processos de excitação impactam as distribuições de energia dos elétrons. Em tais contextos, o MCC oferece melhor precisão, tornando-o a escolha preferida quando maior precisão é exigida.

### 3.1.2 Dados de entrada

Ambos solucionadores utilizam colisões elétron-neutro, como colisões elásticas, inelásticas, ionização e colisões de anexação. Embora os usuários possam baixar arquivos do banco de dados LXcat ou criar seus próprios arquivos de acordo com o formato disponibilizado na plataforma para obter dados de espécies específicas, os dados de seção de choque para o metanol não estavam disponíveis na plataforma. Portanto, para este estudo, foram criados arquivos contendo dados de seção de choque, garantindo que os

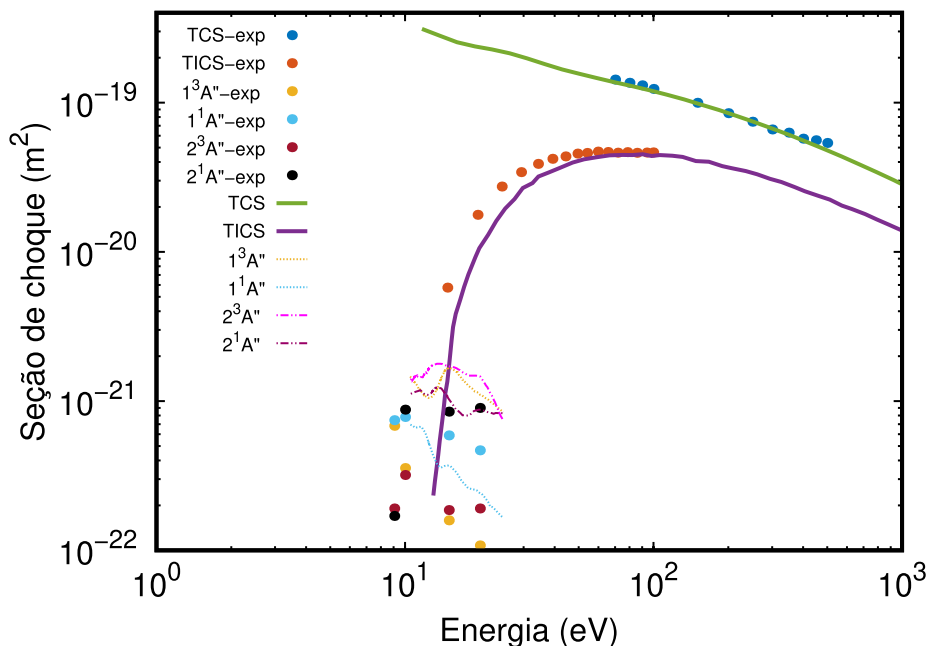


Figura 3.1: Conjunto de seções de choque, Seção de Choque Total (TCS) [57, 58, 59, 64], Seções de Choque Total de Ionização (TICS) [60, 61, 62, 64] e estados integrais de excitação por impacto de elétrons [63]. Círculos sólidos representam dados experimentais, linhas sólidas e tracejadas indicam resultados teóricos.

formatos de entrada dos softwares utilizados fossem seguidos, com dados experimentais e teóricos.

Dados experimentais sobre a Seção de Choque Total (SCT) resultante de espalhamento elástico com Metanol em energias de impacto intermediárias foram coletados de pesquisas anteriores realizadas no laboratório da Universidade Federal de Juiz de Fora, Brasil. Utilizando o método de transmissão de elétrons, Silva *et al.* relataram esses resultados. A recomendação é optar pela transferência de momento elástica em vez da seção de choque total (SCT) [57, 58, 59] para a técnica de aproximação de dois termos (TTA); em MCC, a preferência geralmente recai sobre a seção de choque de colisão elástica. Atualmente, os dados literários disponíveis não cobrem a faixa de energia equivalente à utilizada aqui. No entanto, ao usar esses dados para moléculas de metanol, não foram observadas mudanças significativas em comparação com aquelas obtidas com SCT. No cálculo da velocidade de deriva, qualquer variação na seção de choque total de transferência de momento é perceptível, podendo ser visto nos resultados apresentados para esse parâmetro ao usar diferentes conjuntos de seções de choque. Essa foi uma das preocupações ao optar pela SCT em vez das seções de choque recomendadas. Numerosos conjuntos de dados também incorporam o uso da SCT, conforme relatado por Carbone *et al.* [54], por razões já mencionadas, como falta de dados em determinadas faixas de energia, é incluído a SCT em vez da transferência de momento elástica em alguns conjuntos de dados.

Na faixa de energia para a qual temos dados experimentais de seções de choque de colisões elásticas, os valores se alinham com os da SCT. O grupo de pesquisa também apresentou dados sobre as Seções de Ionização Total (TICS) de Metanol na faixa de energia de impacto de elétrons de 10 a 100 eV, obtidos de estudos anteriores [60, 61, 62].

Ademais, procedeu-se à realização de medidas das seções de choque para os quatro estados excitados integrais mais baixos resultantes do impacto de elétrons nos estados  $1^3A''$ ,  $1^1A''$ ,  $2^3A''$  e  $2^1A''$ , abrangendo energias de elétrons incidentes na faixa de 9 a 20 eV e ângulos de espalhamento de 5° a 130°. Os estados excitados foram identificados por meio de transições e classificados conforme excitações singletos e tripletos, conforme elucidado nos estudos de Varela *et al.* [63].

Para fornecer contexto para esses resultados experimentais, foram utilizados valores teóricos de seções de choque do trabalho de Bharadvaja *et al.* [64], cobrindo uma faixa de energia de 1 a 5000 eV. As seções de choque de ionização inelástica foram calculadas usando o método Binary-Encounter-Bethe, e as seções de choque elásticas e inelásticas foram combinadas incoerentemente para determinar a Seção de Choque Total. Valores teóricos para estados excitados e estados rotacionais também foram obtidos nos referidos trabalhos experimentais. Conjuntos de seções de choque de dados experimentais e teóricos são apresentados na Figura 3.1.

Não há dados literários disponíveis sobre o processo de anexação de elétrons para as moléculas consideradas; portanto, isso não é considerado nos cálculos. A anexação de elétrons é fundamental para capturar elétrons, influenciando as propriedades de isolamento e contribuindo para a formação de ânions. Sua ausência pode prejudicar o equilíbrio das espécies carregadas, alterando o comportamento do plasma, as taxas de ionização e as reações subsequentes. Levando a desvios, tanto nas previsões computacionais quanto nas observações experimentais, afetando, em última instância, o comportamento geral do gás eletronegativo e suas interações com partículas carregadas.

### 3.1.3 Obtenção dos parâmetros

Os resultados apresentados aqui foram obtidos pelo BOLSIG+ (B+) e METHES (MT), seguindo os parâmetros de temperatura do gás de 300 K, pressão de 1 Torr (1 Torr = 133,322 Pa), campos elétricos reduzidos ( $E/N$ ) entre 1 – 10<sup>4</sup> Td (1Td = 10<sup>-21</sup> Vm<sup>2</sup>) e densidade de plasma de 10<sup>19</sup> m<sup>-3</sup>. O número de elétrons não foi fixo, variando de 10<sup>4</sup> a 10<sup>7</sup> nos cálculos usando METHES. Não houve manipulações adicionais nos dados de seção de choque, e não utilizamos as incertezas nos valores experimentais, pois estamos realizando uma comparação entre os conjuntos de dados experimentais (X) e teóricos (T) e seus resultados entre os softwares. Estudos anteriores relataram limitações no uso do BOLSIG+ em cálculos para  $E/N$  maiores que 3×10<sup>3</sup> Td. Neste trabalho, usamos valores de  $E/N$  de 10<sup>4</sup> Td. No entanto, também apresentamos esses resultados para comparação com valores experimentais. Apesar das divergências,

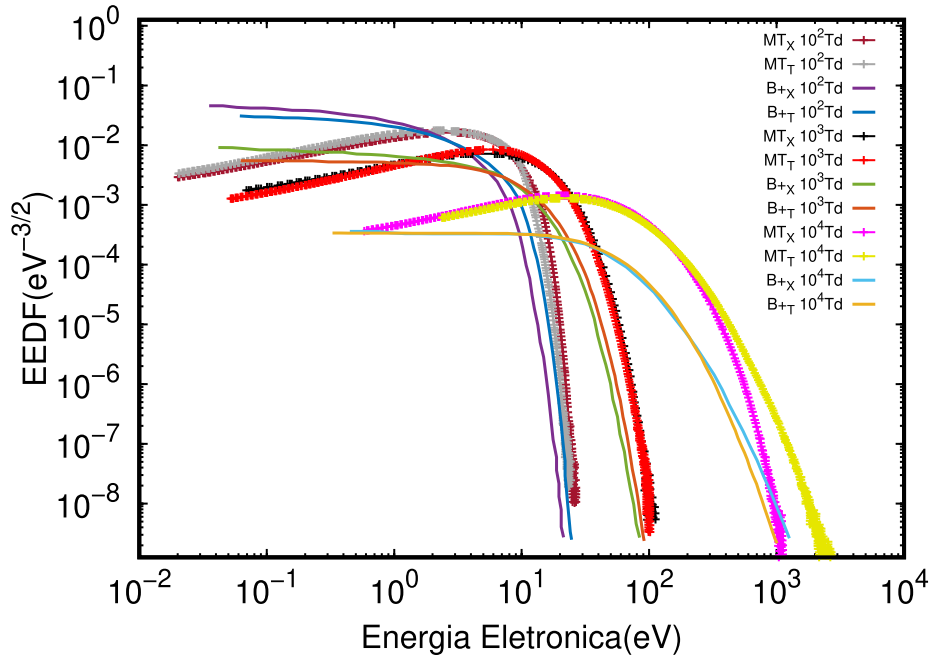


Figura 3.2: A função de distribuição de energia eletrônica (EEDF) em função da energia do elétron (eV) para campos elétricos reduzidos de  $10^2 Td$ ,  $10^3 Td$  e  $10^4 Td$ , (linhas sólidas do BOLSIG+ (B+), e linhas sólidas com pontos do METHES (MT), subscripto (T) para conjunto de dados teóricos e (X) para conjunto de dados experimentais de seção de choque).

os dados apresentaram perfis coerentes em comparação com os dados experimentais.

A Figura 3.2 apresenta as EEDFs calculadas neste trabalho usando os dois códigos selecionados e vários valores de  $E/N$ . Três valores de campo reduzido (campo uniforme na direção  $z$ ) de  $10^2 Td$ ,  $10^3 Td$  e  $10^4 Td$  foram considerados. Para a energia eletrônica na faixa abaixo de  $30 eV$ , temos a Seção de Choque Total a mais contributiva, como pode ser visto na Figura 3.1. A discrepância apresentada nos resultados do BOLSIG+ em comparação com os correspondentes no METHES pode ser atribuída a efeitos de anisotropia quando o movimento dos elétrons é fortemente influenciado pelo campo elétrico externamente aplicado. A presença de um campo elétrico forte tem um duplo efeito: aumenta a contribuição de colisões inelásticas e estabelece uma direção preferencial no movimento dos elétrons [65]. Portanto, as diferenças relatadas são esperadas nas duas abordagens seguidas aqui.

Na Figura 3.3, são apresentados os valores para a média de energia, sem discrepâncias significativas entre os resultados obtidos pelo BOLSIG+ e METHES. A taxa de aumento da média de energia varia com  $E/N$ , refletindo a dependência de energia das seções de choque eletrônico, havendo também uma predominância da SCT.

Os resultados para as velocidades de deriva em massa e em fluxo são apresentados na Figura 3.4. Os valores obtidos com METHES estão mais próximos dos dados experimentais de Hasegawa e Date [66] do que aqueles obtidos com BOLSIG+. No entanto,

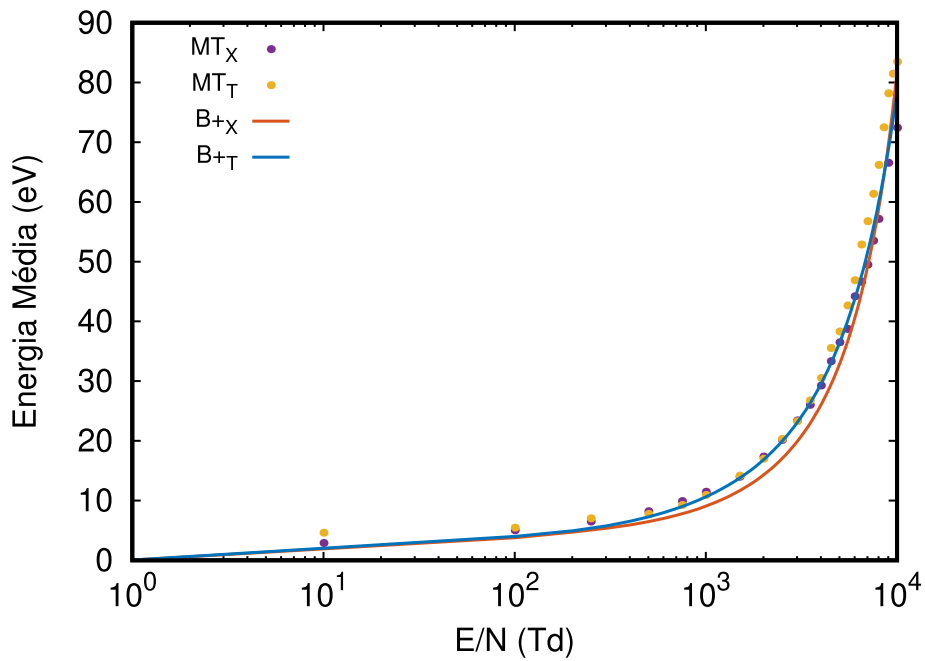


Figura 3.3: Média de energia em função de  $E/N$  (linhas sólidas do BOLSIG+ (B+), e círculos sólidos do METHES (MT), subscrito (T) para conjunto de dados teóricos e (X) para conjunto de dados experimentais de seção de choque).

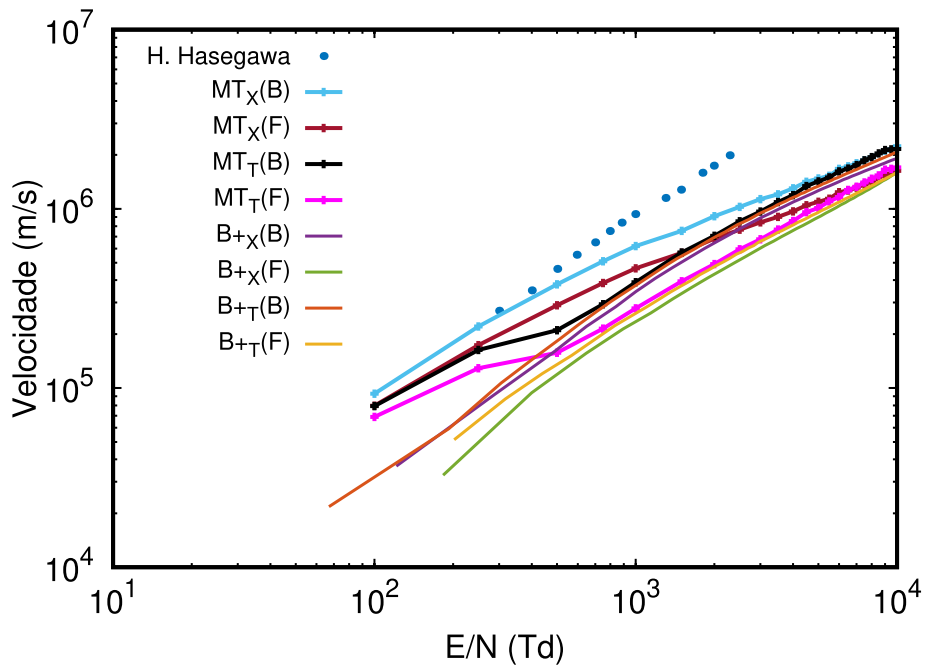


Figura 3.4: Velocidade de deriva em função de  $E/N$ , (linhas sólidas do BOLSIG+ (B+), e linhas sólidas com pontos do METHES (MT), (B) Velocidade de deriva em massa (Bulk) e em (F) fluxo (Flux), círculos sólidos dados experimentais de Hasegawa e Date [66])

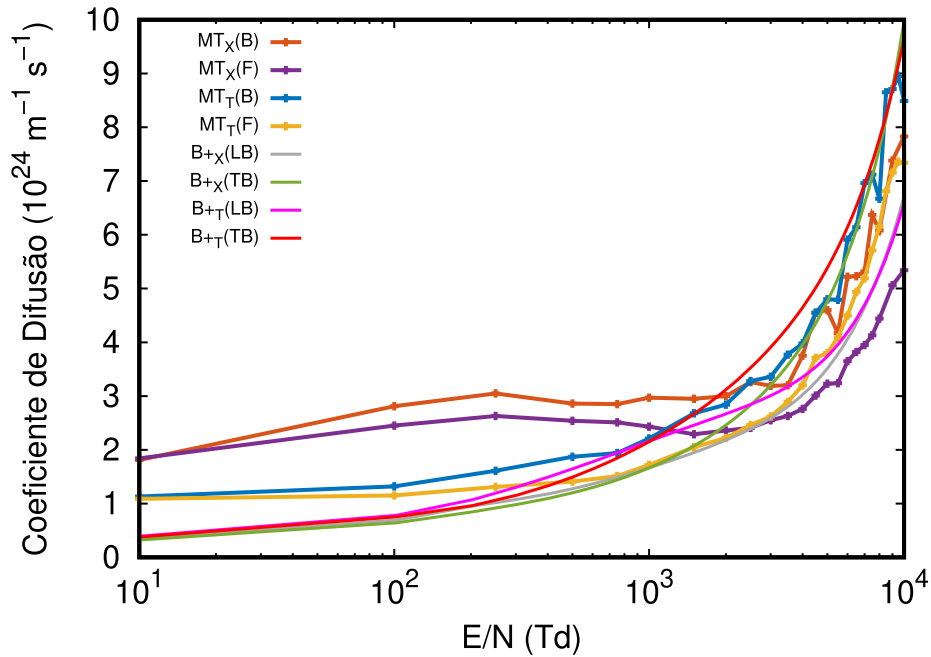


Figura 3.5: Coeficiente de difusão em função de  $E/N$ , (linhas sólidas do BOLSIG+ (B+), e linhas sólidas com pontos do METHES (MT), (B) Coeficiente de difusão em massa (Bulk) e em (F) fluxo (Flux) do METHES, (LB) Coeficiente de difusão em massa Longitudinal e (TB) Coeficiente de difusão em massa Transversal do BOLSIG+)

todos os valores teóricos de velocidade são subestimados quando comparados com os experimentais. As maiores diferenças são para o fluxo BOLSIG+ com o conjunto de dados de seção de choque experimental, com quase uma ordem de magnitude abaixo dos dados correspondentes de Hasegawa e Date. Por sua vez, o melhor acordo foi obtido com METHES em massa com o conjunto de dados de seção de choque experimental. Nos cálculos, a pressão foi mantida em 1 *Torr* ao longo de todo o ciclo. Em contraste, os valores experimentais apresentaram uma variação de 0,1 a 9,0 *Torr*, dependendo do método empregado nas medições. A Figura 3.5 exibe os coeficientes de difusão longitudinal (DL) e transversal (DT). Nenhum dado experimental foi previamente relatado, portanto, nossa discussão se limita à comparação dos resultados do presente estudo. Há uma diferença notável para a faixa de campo  $E/N$  entre 10 *Td* e 200 *Td*, onde, os valores do coeficiente de difusão são mais baixos quando obtidos pelo BOLSIG+ até  $E/N$  103 *Td*, o que não é relatado para outras moléculas [52], e quando os valores de  $E/N$  são superiores a 103 *Td*, há uma instabilidade nos dados obtidos pelo METHES. As discrepâncias apresentadas na comparação entre METHES e BOLSIG+ podem ser atribuídas à imprecisão da aproximação de dois termos da equação de Boltzmann, que é mais significativa para a difusão do que para a velocidade de deriva. Devemos também enfatizar a contribuição das colisões inelásticas para valores mais altos de  $E/N$ , quando a função de distribuição se desvia substancialmente da isotropia no espaço de velocidade. O que não ocorre para valores baixos de  $E/N$ , tornando mais evidente a

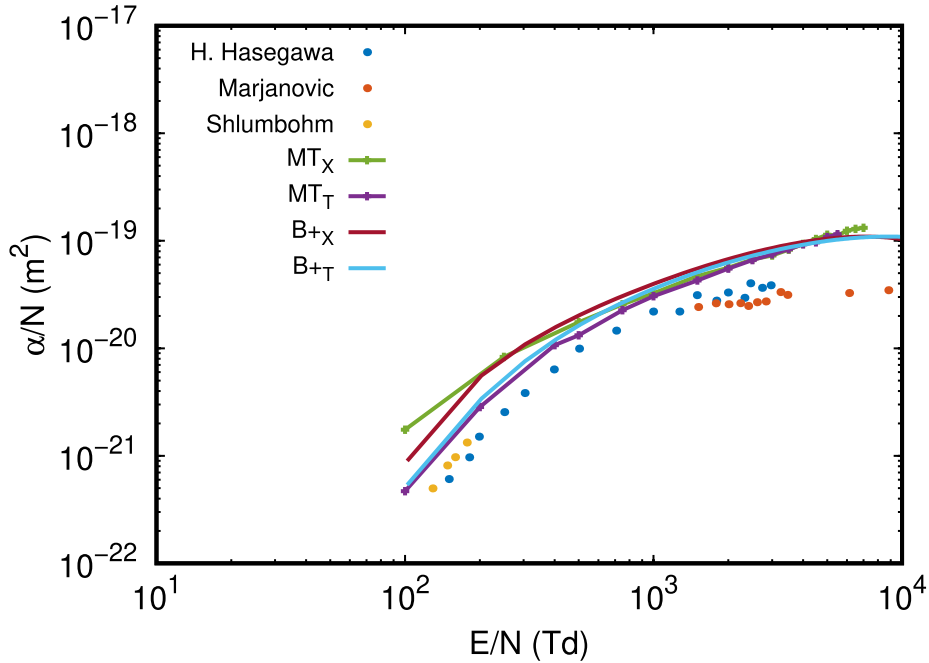


Figura 3.6: Coeficiente de ionização reduzida em função de  $E/N$ . (linhas sólidas do BOLSIG+ (B+), e linhas sólidas com pontos do METHES (MT), círculos sólidos dados experimentais de Hasegawa e Date [66], Marjanović *et al.* [69], Schlumbohm e Angew [70])

necessidade de seções de choque elásticas e excitação [67]. Para os valores experimentais de seção de choque, o coeficiente de difusão no METHES é maior para metanol entre  $10 Td$  e  $103 Td$ , com os resultados teóricos, o perfil da curva é muito próximo, e a discrepância entre os valores não é significativa, com os valores divergindo acima de  $200 Td$ . A pesquisa conduzida por Alves *et al.* [53] ilustrou discrepâncias nos valores entre moléculas listadas em grupos de pesquisa divergentes. Em particular, os valores do coeficiente de difusão longitudinal reduzido para as moléculas de hélio e néon foram encontrados para exibir flutuações de 5% a 12% nas bases de dados acessíveis no Lxcat.

Para calcular o coeficiente de ionização reduzido ( $\alpha/N$ ) no METHES, a equação (3.13) foi utilizada, obtida do trabalho de M. Vass *et al.* [68].

$$\alpha = \frac{W}{2D_L} - \sqrt{\left(\frac{W}{2D_L}\right)^2 - \frac{\nu_{eff}}{D_L}} \quad (3.13)$$

onde  $D_L$  é o coeficiente de difusão longitudinal,  $\nu_{eff}$  é a frequência efetiva de ionização (frequência de ionização menos a frequência de anexação), e  $W$  é a velocidade de deriva em massa, que fornece a velocidade do centro de massa da nuvem de elétrons, parâmetros já obtidos e demonstrados. Existem valores experimentais de  $\alpha$  relatados na literatura com valores de  $E/N$  variando de  $130 Td$  a  $8800 Td$  [69, 66, 70, 71], a Figura 3.6 os reúne junto com os dados obtidos. Observa-se boa concordância nos perfis para metanol, isso pode ser atribuído a um conjunto de dados de seção de choque mais

completo na faixa em que os cálculos foram realizados. Em geral, os valores calculados são mais altos do que os obtidos experimentalmente, e os resultados com conjuntos teóricos de seções de choque comparam-se melhor com os dados experimentais do que os obtidos via conjunto experimental de seções de choque. Isso está em linha com os resultados de outros parâmetros obtidos neste trabalho.

## 3.2 Implementação do conjunto de seções de choque ao ciclo cinético

Notavelmente, o estudo revela diferenças nos resultados obtidos pelos softwares em comparação com seções de choque experimentais e teóricas. Os resultados teóricos, que abrangem uma ampla faixa de energia, se aproximam dos valores obtidos a partir de experimentos que envolvem parâmetros de enxame de elétrons, como velocidade de deriva e coeficiente de ionização reduzido. Modelos precisos de plasmas em baixas temperaturas requerem conhecimento do coeficiente de ionização em função de  $E/N$ . Os resultados delineados aqui evidenciam o papel influente que os dados de seção de choque utilizados para derivar esse parâmetro podem exercer no design e otimização de fontes de plasma. Isso, por sua vez, facilita o desenvolvimento de fontes de plasma que demonstrem eficiência e eficácia, destacando a utilidade da presente investigação. No entanto, a precisão das previsões do software está condicionada à especificidade e abrangência dos conjuntos de seções de choque utilizados.

Como os resultados teóricos perfilam melhor do que os experimentais, a utilizamos para o ciclo cinético, seguindo os parâmetros para inserção das seções de choque nos softwares. Sendo que para ser usado na simulação, é necessário que seja dividido em dois passos para otimizar a eficiência computacional. No primeiro passo, um pré-processador converte o arquivo de texto de entrada em um módulo Fortran personalizado, incorporando os dados de entrada do usuário diretamente no código para a química do plasma. No segundo passo, o usuário fornece um código principal para chamar as rotinas da biblioteca ZDPlasKin, que realizam a integração temporal e atualizam os coeficientes de transporte de elétrons e taxas usando o BOLSIG+. Arquivos de saída são gerados e rotinas de diagnóstico são acionadas a partir do código principal, que deve ser compilado e vinculado às rotinas Fortran do ZDPlasKin. Essa abordagem visa minimizar a sobrecarga computacional e aprimorar a velocidade de execução do processo de simulação.



## 4 Resultados e discussão

De acordo com o problema apresentado e os métodos para sua solução, definimos as seguintes condições iniciais e parâmetros de descarga. A fronteira externa do domínio não possui elétrons livres, portanto, foi ajustada para uma temperatura de  $300\text{ K}$  e uma pressão de  $1\text{ atm}$ , seguindo as condições normais de temperatura e pressão (CNTP). As condições no nó central variaram com o tempo, baseadas na condição de Dirichlet adaptada às soluções do modelo químico de plasma microscópico. Os elétrons e o campo elétrico são gradualmente reduzidos do valor correspondente na região de descarga para zero na região externa, usando uma função gaussiana devidamente ajustada. Dessa forma, na região externa, não há elétrons livres e a densidade eletrônica é definida como zero. As simulações foram conduzidas em um domínio cilíndrico com simetria axial, conforme ilustrado na Figura 2.2, para representar a descarga.

Nosso estudo utilizou a densidade eletrônica ( $n_e$ ), temperatura ( $T_e$ ) e campo elétrico reduzido ( $E/N$ ), Figura 4.1, obtidos por meio de diagnósticos ópticos de uma descarga de vela de ignição por Oliveira *et al.* [13]. A vela de ignição foi operada no ar através de um circuito eletrônico controlado por um microprocessador, gerando pulsos com ciclos de trabalho variáveis.

Os resultados aqui apresentados dizem respeito às espécies mais influentes no processo de combustão do  $\text{CH}_3\text{OH}$ , considerando suas emissões no meio ambiente e suas contribuições para o processo de combustão. Analisaremos o comportamento nos nós

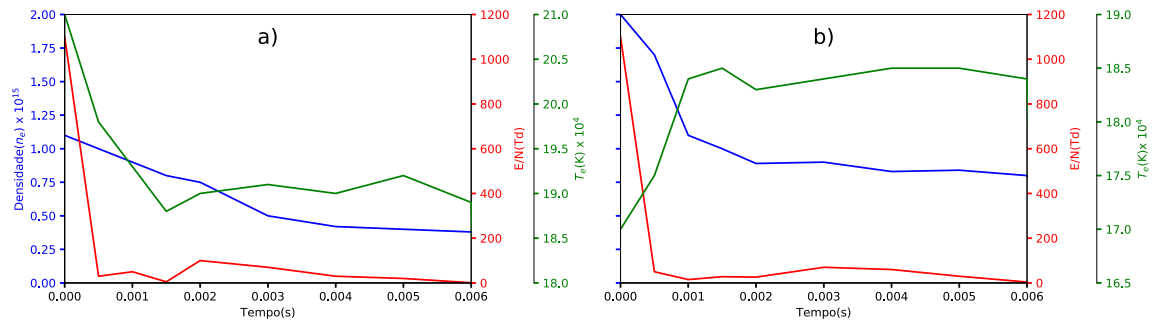


Figura 4.1: Parâmetros dos ciclos de trabalho a) 10% e b) 40%, conforme Oliveira *et al.* [13], campo elétrico reduzido ( $E/N$ ) linha vermelha, densidade de elétrons ( $n_e$ ) linha azul e temperatura de elétrons ( $T_e$ ) linha verde.

A e E ao longo do tempo, sendo A o centro da descarga e E suficientemente afastado para que possamos observar os efeitos da descarga do centro para os nós mais externos, onde não há influência dos elétrons e o campo elétrico. Também comparamos o comportamento em um modo 0D no centro da descarga com o 2D. Exibiremos os resultados das densidades de forma espacial em tempos selecionados de  $1 \times 10^{-6}$  s (fase pós-ruptura) e  $4 \times 10^{-3}$  s (fase de luminescência). As principais reações para consumo e produção foram extraídas do intervalo de  $1 \times 10^{-6}$  s a  $9 \times 10^{-5}$  s, selecionados com base no consumo das espécies iniciais, conforme observado nas Figuras 4.5 e 4.6.

Apresentaremos duas estratégias distintas para investigar os efeitos dos parâmetros da descarga e a influência da quantidade de metanol na mistura. Na primeira abordagem, manteremos a densidade da mistura fixa em 5% e analisaremos os resultados para os ciclos de 10% e 40% (Figura 4.1). A escolha destes ciclos de trabalho para a simulação de descarga permite investigar condições distintas de operação em velas de ignição, já que não possuímos os parâmetros oriundos de uma experiência que leva em conta a mistura ar e metanol. O ciclo de 10% representa uma condição de baixa frequência e tempo de pulso curto, possibilitando observar a descarga com menor acúmulo de energia e tempo limitado de interação, o que reduz o aquecimento local e favorece maior dissipação de calor. Em contraste, o ciclo de 40% corresponde a uma condição de alta frequência e pulso mais longo, resultando em maior acúmulo de energia, elevação da temperatura do gás e manutenção de uma densidade eletrônica mais alta, aspectos que beneficiam a eficácia da ignição e a formação de um plasma mais quente e ionizado, essencial para processos de combustão mais eficientes. Assim, a utilização desses dois ciclos de trabalho oferece uma visão abrangente dos efeitos térmicos e de ionização, contribuindo para a compreensão do desempenho da descarga em diferentes condições de carga e tempo de exposição.

Na segunda abordagem, utilizaremos os parâmetros do ciclo de 10% e examinaremos os resultados para as misturas de 5% e 2,5%. Essa abordagem nos permitirá examinar tanto o impacto das variações nos parâmetros da descarga quanto a influência da quantidade de metanol na mistura.

Faremos comparações com trabalhos relacionados à temática de combustão, pois é o tema mais próximo para discutirmos o efeito do plasma gerado pela descarga da vela de ignição. Os parâmetros e o modelo cinético utilizados nos trabalhos diferem dos utilizados nesta pesquisa, e concentramos nossos esforços nas reações de maior destaque, que são obtidas utilizando a ferramenta de análise PumpKin [72], projetada para encontrar os principais caminhos em sistemas de reações químicas complexas. Ele possibilita a identificação de sequências de reações dominantes (caminhos principais) em sistemas de reações químicas, agrupando reações para focar na dinâmica química lenta e eliminando as escalas de tempo mais curtas. Além disso, oferece análise automatizada de cinéticas complexas para compreender o consumo e a produção de espécies específicas.

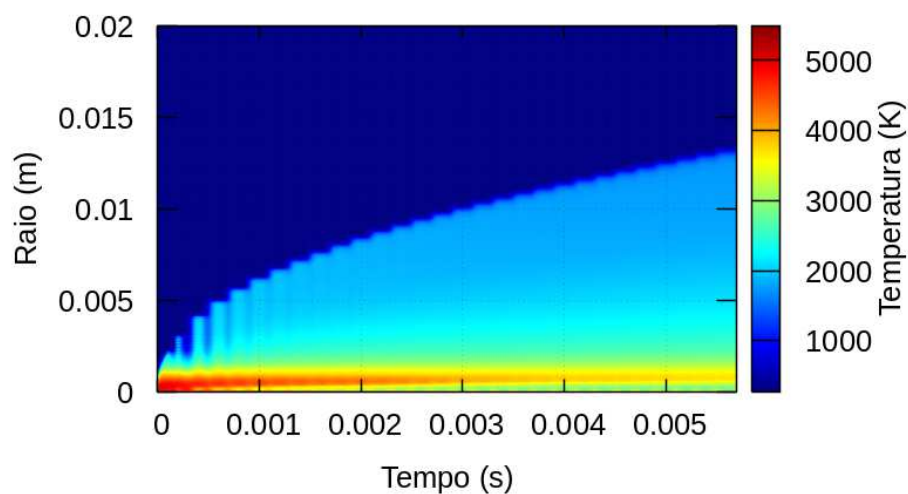


Figura 4.2: Evolução da temperatura espaço-temporal para o parâmetro 10%, próximo do final da descarga no centro a temperatura está abaixo de 4000K

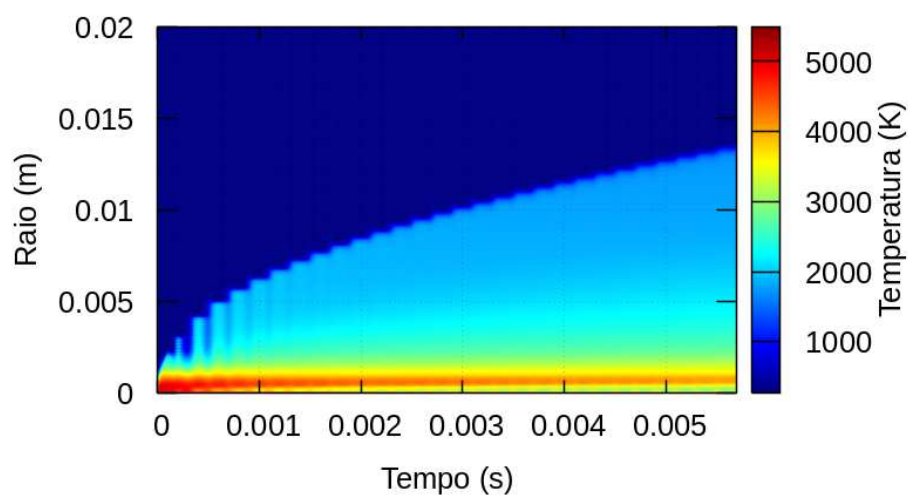


Figura 4.3: Evolução da temperatura espaço-temporal para o parâmetro 40%, mantém temperaturas acima de 4000K no final da descarga no centro

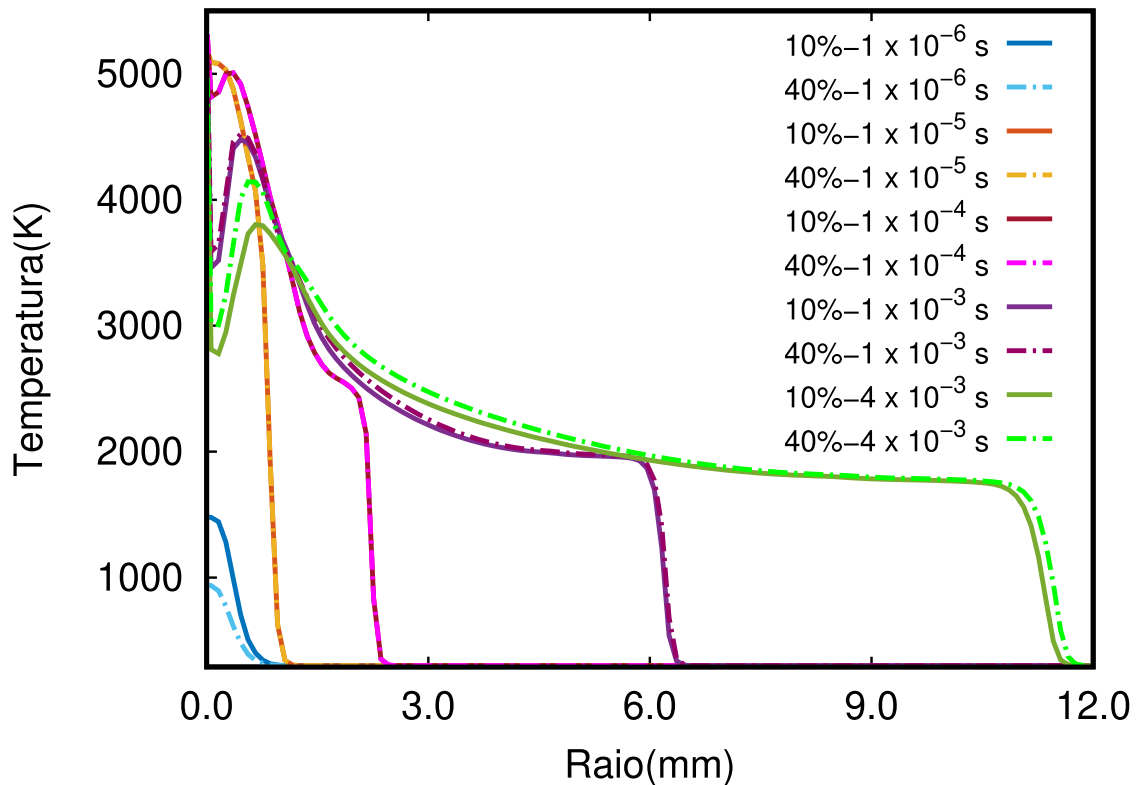


Figura 4.4: Perfil radial de temperatura para tempos de simulação selecionados, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%.

#### 4.1 Simulação com parâmetros dos ciclos de trabalho 10% e 40%

Inicialmente, apresentaremos os resultados das temperaturas radiais, conforme evidenciado nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4. Nas Figuras 4.2 e 4.3, observa-se a evolução espaço-temporal dos parâmetros 10% e 40%, respectivamente. Pode-se notar uma significativa influência desses parâmetros na temperatura, corroborando com o estudo sobre ar seco [20]. Regimes de trabalho mais elevados também demonstram uma tendência a apresentar temperaturas mais altas. No caso dos parâmetros derivados do ciclo de trabalho de 40%, nota-se uma temperatura central mais elevada, prevalecendo por um período prolongado em comparação com os 10%. Esse efeito é atribuído ao calor e ao transporte de massa da região de descarga para a externa, resultando em um resfriamento da área central à medida que a energia depositada pelo campo elétrico diminui. Além disso, observa-se que, na região externa, as ondas de temperatura são transportadas para áreas mais distantes do centro da descarga, impulsionadas pelo efeito convectivo. Para os mesmos intervalos de tempo selecionados, verifica-se que tanto a temperatura quanto a distância são maiores para o parâmetro 40%, como uma pequena inversão no tempo inicial da descarga, onde 10% atinge temperaturas maiores,

conforme evidenciado na Figura 4.4. O máximo de temperatura é de  $5.32 \times 10^3 K$ , localizado na região central a uma distância de  $1.00 \times 10^{-5} m$  no tempo  $3.00 \times 10^{-5} s$ . Tais resultados são coerentes com os picos de densidade das espécies vibracionais e excitadas (vide ANEXO B), demonstrando o impacto das colisões entre elétrons e espécies iniciais. Conforme observado por Gong *et al.* [17], a intensidade do campo elétrico reduz o tempo necessário para que a temperatura do sistema atinja o pico, favorecendo a geração de radicais de O, H e OH, bem como outras espécies intermediárias, por elétrons de alta energia, resultando em uma melhoria na oxidação do combustível. Esse processo culmina no pico da temperatura do sistema em um curto período de tempo, impulsionando a formação de mais radicais e partículas ativas, o que, por sua vez, acelera a reação pré-chama do combustível e reduz significativamente o tempo de preparação para a reação de ramificação da cadeia de combustível. No estudo numérico conduzido por H. Lu *et al.* [73], que buscou determinar a energia mínima de ignição de misturas de metano e ar, foram observados picos de temperatura semelhantes aos encontrados neste trabalho. Uma diferença entre os estudos é o tempo de exposição da descarga: eles utilizaram um intervalo de  $50 \mu s$ , com densidades de energia menores. No modelo temporal, o estudo de H. Lu *et al.* apresenta um pico seguido de uma queda rápida para um platô, enquanto no nosso caso, temos um pico seguido pela manutenção de uma temperatura próxima, que cai imediatamente ao fim da descarga. No modelo radial, a temperatura atinge seu máximo no centro da descarga, conforme também demonstrado neste trabalho com temperaturas acima de  $5000 K$ . Em nosso estudo, identificamos a sensibilidade à densidade de energia: o ciclo de 40% apresenta uma densidade de energia maior em comparação ao de 10%, influenciando o perfil da temperatura.

Considerando que a temperatura do gás é derivada da temperatura rotacional, os resultados deste estudo indicam valores superiores aos encontrados na literatura ao lidar com ar seco. Observa-se, por exemplo, que no experimento de Rusterholtz *et al.* [74], onde o mecanismo de aquecimento ultra-rápido e dissociação do oxigênio em um plasma produzido por descargas pulsadas repetidamente em nanossegundos em ar à pressão atmosférica pré-aquecido a  $1000 K$  foi investigado, foram obtidas temperaturas altas. O estudo incluiu medidas temporalmente sincronizadas de corrente, voltagem, temperatura do gás e densidades absolutas de  $N_2(A^3)$ ,  $N_2(B^3)$ ,  $N_2(C^3)$  e elétrons. Uma confirmação adicional do aumento de temperatura foi obtida através do pulser, que produz um pulso secundário espúrio por volta de  $275 ns$ . A temperatura rotacional de  $N_2(C^3)$  foi medida durante o pulso secundário. No início do pulso secundário, a temperatura rotacional medida (cerca de  $2850 K$ ) é uma imagem direta da temperatura rotacional do estado fundamental de  $N_2$ , pois o estado C é produzido pela excitação por impacto de elétrons do estado fundamental. Esse valor é consistente com a alta temperatura rotacional de cerca de  $2500 K$  obtida no final do pulso primário, fornecendo assim apoio para o aumento da temperatura rotacional medida

no pulso primário. Ressalta-se que, apesar de não ser utilizado o modo pulsado neste estudo, observou-se um pico no tempo inicial da simulação no  $E/N$  três vezes superior ao relatado no experimento com ar puro. Também foi notado um rápido aumento na temperatura que, para o centro, atingiu o máximo em  $10 \mu s$ , enquanto no experimento mencionado, o máximo atingido em  $282 ns$  foi de  $3300 K$ . A temperatura do gás foi estimada a partir dos espectros rotacionais do sistema de segunda positiva do Nitrogênio,  $N_2(C^3 \rightarrow B^3)$ . Vale ressaltar que tais valores não foram resolvidos espacialmente, portanto, representam médias espaciais dentro do núcleo da região de descarga. Neste trabalho, essa região central é identificada dentro de um círculo onde o  $N_2(C^3)$  já está presente. Em seguida, a temperatura espacialmente média é calculada como

$$\langle T(t) \rangle_{\text{spc}} = \frac{\sum_i n^* \left( \frac{r_{i+1}^2 - r_i^2}{r^2} \right) (T_{i+1} + T_i)}{2} \quad (4.1)$$

onde a soma se estende por todos os nós  $i$  com temperatura  $T_i$  até  $n^*$ , o último nó onde  $N_2(C^3)$  está presente.

Além disso, em estudos que envolvem misturas com combustíveis, é identificado um aumento significativo da temperatura vibracional e, conseqüentemente, da temperatura rotacional [19]. É importante notar que esta simulação fornece resultados internos na região da descarga, enquanto os estudos de referência consideram uma região mais externa no centro da descarga e em períodos de tempo além dos informados. Ao selecionar os tempos a partir de  $1.00 \times 10^{-4} s$  e uma distância equivalente de  $1.00 \times 10^{-3} m$ , observa-se um máximo de temperatura de  $4.20 \times 10^3 K$  [19]. Outra comparação relevante pode ser feita com estudos que abordam o tempo de atraso na ignição, nos quais são observados picos de temperatura próximos a  $3.00 \times 10^3 K$  [75, 17], bem como em misturas de metanol com amônia [76, 77], sendo este último apresentando distâncias muito maiores do que as consideradas neste estudo e, ainda assim, a temperatura permanece em torno de  $2.00 \times 10^3 K$ .

Para espécies com valores iniciais pré-determinados, temos o  $N_2$  com uma densidade de  $1,86 \times 10^{19} cm^{-3}$ ,  $O_2$   $4,65 \times 10^{18} cm^{-3}$  e  $CH_3OH$   $1,22 \times 10^{18} cm^{-3}$ , correspondente a uma mistura de 5%. A partir da Figura 4.5, temos o comportamento das espécies iniciais em 0D e 2D no nó A. Para o  $N_2$ , observa-se um consumo elevado, o que reduz sua densidade média na simulação 0D, para o parâmetro 10% é  $8,77 \times 10^{16} cm^{-3}$  e 40%  $6,12 \times 10^{16} cm^{-3}$ , valores inferiores aos respectivos da simulação 2D, que são  $1,03 \times 10^{17} cm^{-3}$  e  $6,71 \times 10^{16} cm^{-3}$ . Esse alto consumo pode ser explicado pelas reações analisadas na Figura 4.8 e na tabela 4.2, cuja formação das espécies vibracionais pelas seções de choque é predominante no consumo do  $N_2$ , sendo (P26), (P27) e (P28) as principais. Tais reações apresentam taxas de consumo maiores no ciclo de 40%, onde a temperatura eletrônica é menor e a densidade eletrônica é maior do que no parâmetro de 10% no intervalo em estudo.

No trabalho de Mao e Chen [78], os níveis vibracionais baixos são responsáveis pelo maior consumo do  $N_2$ . Isso implica que as espécies excitadas vibracionalmente não

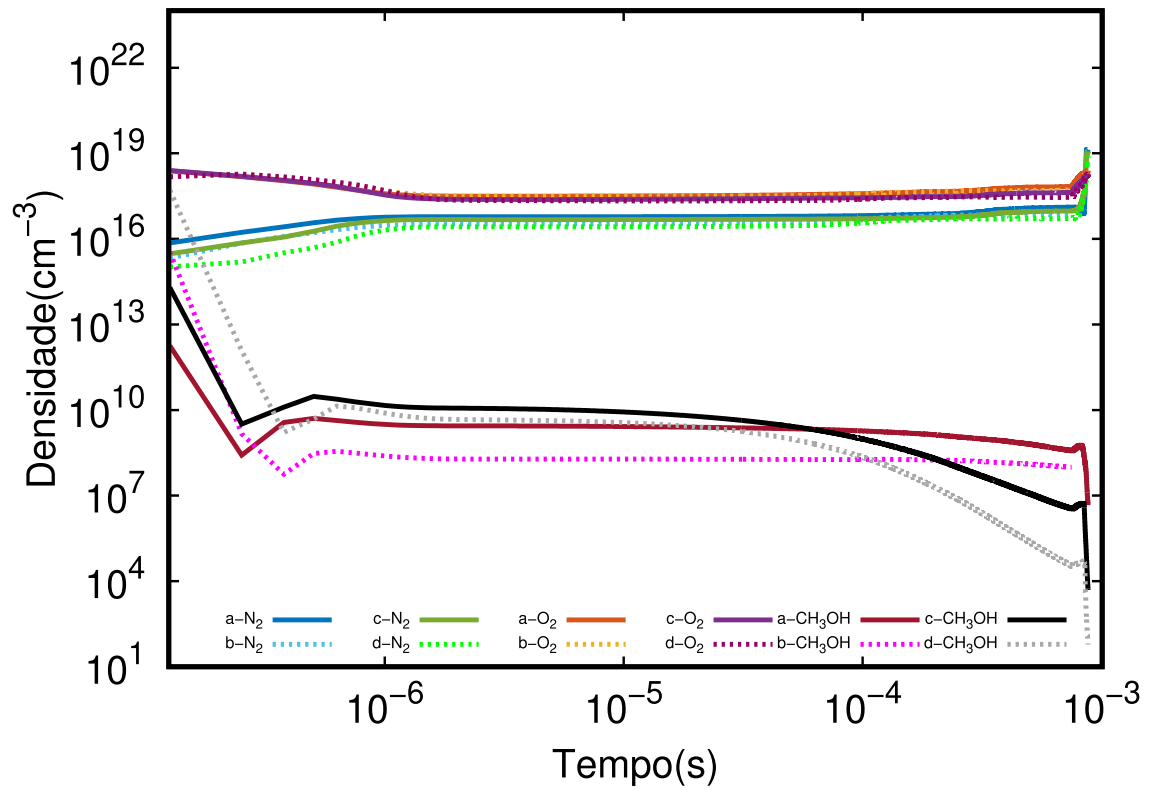


Figura 4.5: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies CH<sub>3</sub>OH, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

conseguem potencializar efetivamente a ignição por meio de vias cinéticas; em vez disso, contribuem principalmente para efeitos térmicos, aquecendo o gás. No entanto, essa melhoria térmica é significativamente menos eficaz do que os efeitos cinéticos resultantes do plasma, indicando que a produção de espécies excitadas vibracionalmente consome a energia depositada no plasma, limitando assim a produção de partículas mais ativas (vide ANEXO B).

A produção de  $N_2$  (ver Figura 4.8 e Tabela 4.1) é realizada pelas reações (P80), resultantes do consumo de  $N_2(v_1)$ , e (P264), onde estados metaestáveis dos átomos de nitrogênio reagem com uma molécula de óxido nítrico (NO). Observa-se uma maior produção no parâmetro de 10%, identificado como o que mais beneficia a produção de estados excitados. A reação (P112), envolvendo  $N_2(v_1)$  com oxigênio atômico, apresenta uma pequena diferença favorecendo o parâmetro de 40%.

O  $O_2$  experimenta um declínio significativo em sua densidade inicial, com pouca diferença entre os ciclos, resultando em uma média de  $4,11 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para 10% e  $3,18 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para 40% em 0D, e  $6,44 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para 10% e  $4,67 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para 40% em 2D. Seu consumo é atribuído à formação de espécies vibracionais e átomos de oxigênio (O) através da reação (P140), juntamente com a formação do radical hidroxila e oxigênio atômico pela reação (P908). Ambos os resultados para  $N_2$  e  $O_2$  indicam um consumo priorizado pela formação de estados excitados e reações com energias de ativação, aspectos não abordados em trabalhos anteriores que tratam da modelagem da descarga por velas de ignição.

A espécie  $CH_3OH$  apresenta um perfil de alto consumo ao final da simulação para ambos os conjuntos de parâmetros e intervalos de tempo considerados, com uma densidade média em torno de  $1,81 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para 10% em 0D e 2D, e  $2,57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para 40% em 0D, e  $2,06 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para 2D. O consumo é predominantemente atribuído à formação do radical metil e água (P746), seguido pela reação de formação de formaldeído, água e átomo de hidrogênio (P751). Destaca-se o estudo de Liang *et al.* [79], que aponta a reação de oxidação do metanol como a de maior consumo no início, devido às abstrações de H do  $CH_3OH$  por radicais H e OH, devido às taxas de reações elevadas em comparação com as reações de abstração pelo radical  $HO_2$ .

Tanto o  $O_2$  quanto o  $CH_3OH$ , na região e tempo em destaque, não apresentam reações de produção com taxas significativas. No entanto, ao realizar uma análise de sensibilidade em um intervalo de tempo maior, identificamos a produção majoritária de  $O_2$  pelas reações (P909) e (P136), enquanto para a espécie  $CH_3OH$ , a reação (P756) se destaca, ocorrendo principalmente no nó E.

A Figura 4.6 ilustra a evolução das densidades em 2D em um nó mais distante (nó E), sem apresentar os valores em 0D, uma vez que este é utilizado apenas na região da descarga para efeitos de comparação. Para a espécie  $N_2$ , observa-se um valor médio de  $5,56 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $5,46 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Seu consumo, conforme mostrado na Figura 4.8 e tabela 4.2, é inteiramente direcionado para a produção da



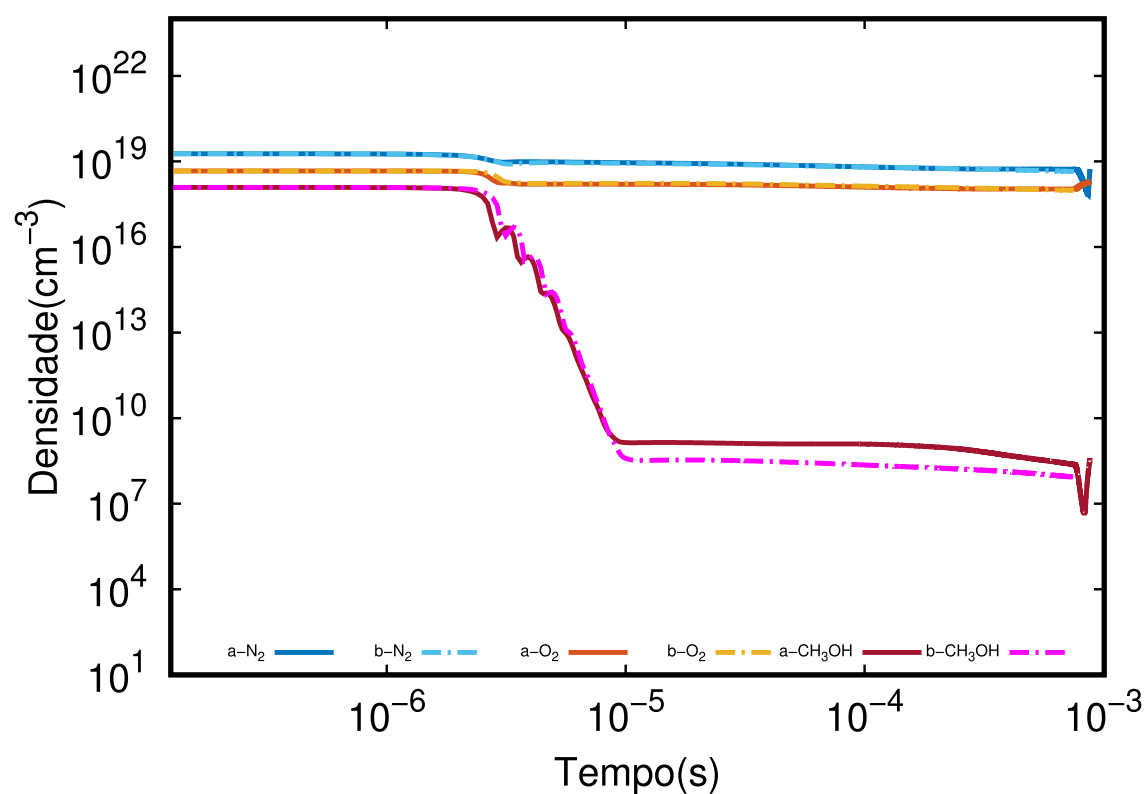


Figura 4.6: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%, para as espécies N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH

Tabela 4.1: Taxas de reações de produção nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies  $N_2$ ,  $O_2$  and  $CH_3OH$ 

reação	Nó A		Nó E	
	10%	40%	10%	40%
(P80) $N_2(v_1) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	$7.86 \times 10^{22}$	$4.65 \times 10^{22}$	$9.89 \times 10^{23}$	$9.32 \times 10^{23}$
(P112) $N_2(v_1) + O \rightarrow N_2 + O$	$7.15 \times 10^{23}$	$7.22 \times 10^{23}$	$2.56 \times 10^{22}$	$3.58 \times 10^{22}$
(P128) $O_2(v_1) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$			$1.20 \times 10^{24}$	$1.45 \times 10^{24}$
(P136) $O_2(v_1) + O \rightarrow O_2 + O$			$3.42 \times 10^{24}$	$4.99 \times 10^{24}$
(P264) $N(^2D) + NO \rightarrow N_2 + O$	$5.89 \times 10^{22}$	$3.63 \times 10^{22}$		
(P756) $CH_2OH + H \rightarrow CH_3OH$			$9.50 \times 10^{19}$	$7.56 \times 10^{19}$
(P758) $CH_2OH + HCO \rightarrow CH_3OH + CO$			$5.70 \times 10^{19}$	$5.44 \times 10^{19}$
(P760) $CH_3O + HCO \rightarrow CH_3OH + CO$			$1.09 \times 10^{19}$	$1.06 \times 10^{19}$
(P909) $OH + O \rightarrow O_2 + H + 0.712 \text{ eV}$			$2.93 \times 10^{24}$	$3.65 \times 10^{24}$

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

espécie vibracional (P88), identificada como a principal responsável pelo consumo em um estudo anterior dedicado ao efeito da umidade [38] para o parâmetro 10%. O comportamento do  $O_2$  em ambos os parâmetros apresentam o mesmo perfil e valor médio de  $1,18 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . As reações apresentadas para o nó A continuam sendo responsáveis pelo consumo (P140) e (P908), com taxas maiores para o parâmetro 40%. A identificação das reações em outros estudos de mesma temática [38] utilizando o parâmetro 10% destaca a influência da temperatura do gás em suas taxas.

Para o  $CH_3OH$ , observa-se um valor médio de  $3,58 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para 10% e  $4,37 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para 40%. As reações já destacadas no nó A também estão presentes neste nó, com maior contribuição para (P746) e (P751), com taxas maiores para 10%, sendo as mais influentes no nó E com taxas maiores do que no nó A. Além das reações mencionadas, temos (P704), que aparece em outros estudos [77, 17], e (P748) [77] com taxas maiores para 10%, (P745) [77, 17] com taxa maior para 40%. As reações mais influentes no consumo de  $CH_3OH$  são destacadas em estudos com temática de combustão e ignição, como o de Lu *et al.* [77], que apresenta o desenvolvimento de um mecanismo de reação química para misturas de amônia e metanol, visando prever com precisão parâmetros como a velocidade de combustão e o tempo de atraso de ignição em diversas condições, destacando reações identificadas neste estudo no consumo. Gong *et al.* [17] descrevem uma simulação numérica dos efeitos da ignição e combustão assistida por plasma no atraso de ignição na combustão do metanol, com um ciclo cinético que permite identificar as reações mais relevantes para o processo de combustão.

As densidades iniciais experimentam acréscimos não significativos, porém seu consumo atinge as densidades mínimas nos pontos espaciais e temporais identificados nas figuras que mostram a evolução ao longo do espaço-tempo, especificamente em  $1 \times 10^{-6} \text{ s}$  e  $4 \times 10^{-3} \text{ s}$  na Figura 4.7, com a temperatura indicada nas Figuras 4.2 e 4.3. Para o  $N_2$ , o parâmetro de 40% apresenta uma densidade mínima de  $1,88 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  próximo

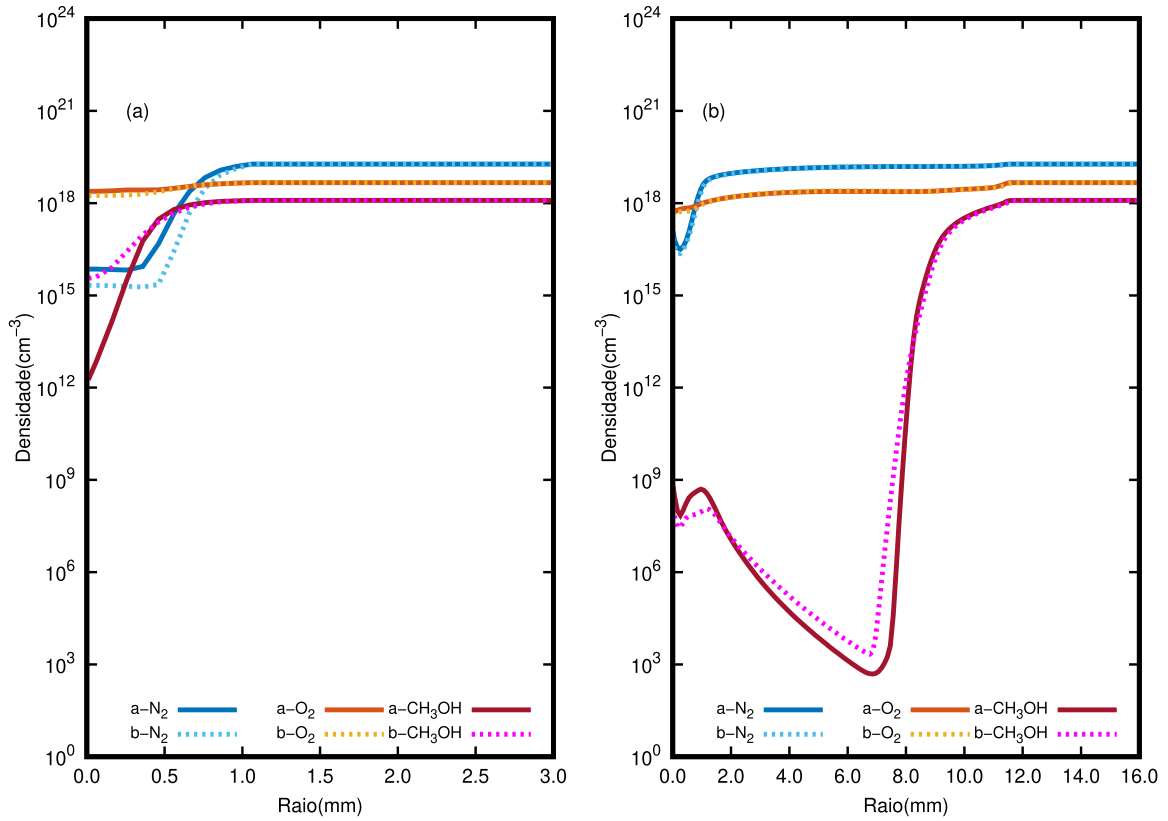


Figura 4.7: Perfil radial das concentrações das espécies  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  em (a)  $t = 10^{-6}$  s e (b)  $t = 4.0 \times 10^{-3}$  s, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%

Tabela 4.2: Taxas das reações de consumo nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$

reação	Nó A		Nó E	
	10%	40%	10%	40%
(P26) $e + \text{N}_2 \rightarrow e + \text{N}_2(v_1)$	$2.73 \times 10^{23}$	$1.97 \times 10^{24}$		
(P27) $e + \text{N}_2 \rightarrow e + \text{N}_2(v_2)$	$1.64 \times 10^{23}$	$1.18 \times 10^{24}$		
(P28) $e + \text{N}_2 \rightarrow e + \text{N}_2(v_3)$	$1.12 \times 10^{23}$	$8.12 \times 10^{23}$		
(P88) $\text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(v_1) + \text{N}_2$			$5.80 \times 10^{23}$	$4.59 \times 10^{23}$
(P140) $\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_2(v_1) + \text{O}$	$1.43 \times 10^{22}$	$8.85 \times 10^{22}$	$3.52 \times 10^{24}$	$5.10 \times 10^{24}$
(P745) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$			$1.51 \times 10^{22}$	$1.56 \times 10^{22}$
(P746) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$5.42 \times 10^{19}$	$1.37 \times 10^{21}$	$6.84 \times 10^{22}$	$5.37 \times 10^{22}$
(P748) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{O}$			$1.86 \times 10^{22}$	$1.50 \times 10^{22}$
(P704) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{OH}$			$5.92 \times 10^{22}$	$4.72 \times 10^{22}$
(P751) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$3.80 \times 10^{18}$	$8.10 \times 10^{20}$	$6.12 \times 10^{22}$	$4.98 \times 10^{22}$
(P908) $\text{O}_2 + \text{H} + 0.712\text{eV} \rightarrow \text{OH} + \text{O}$	$5.69 \times 10^{21}$	$3.46 \times 10^{22}$	$3.20 \times 10^{24}$	$3.85 \times 10^{24}$

Unidade das taxas de reações ( $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )

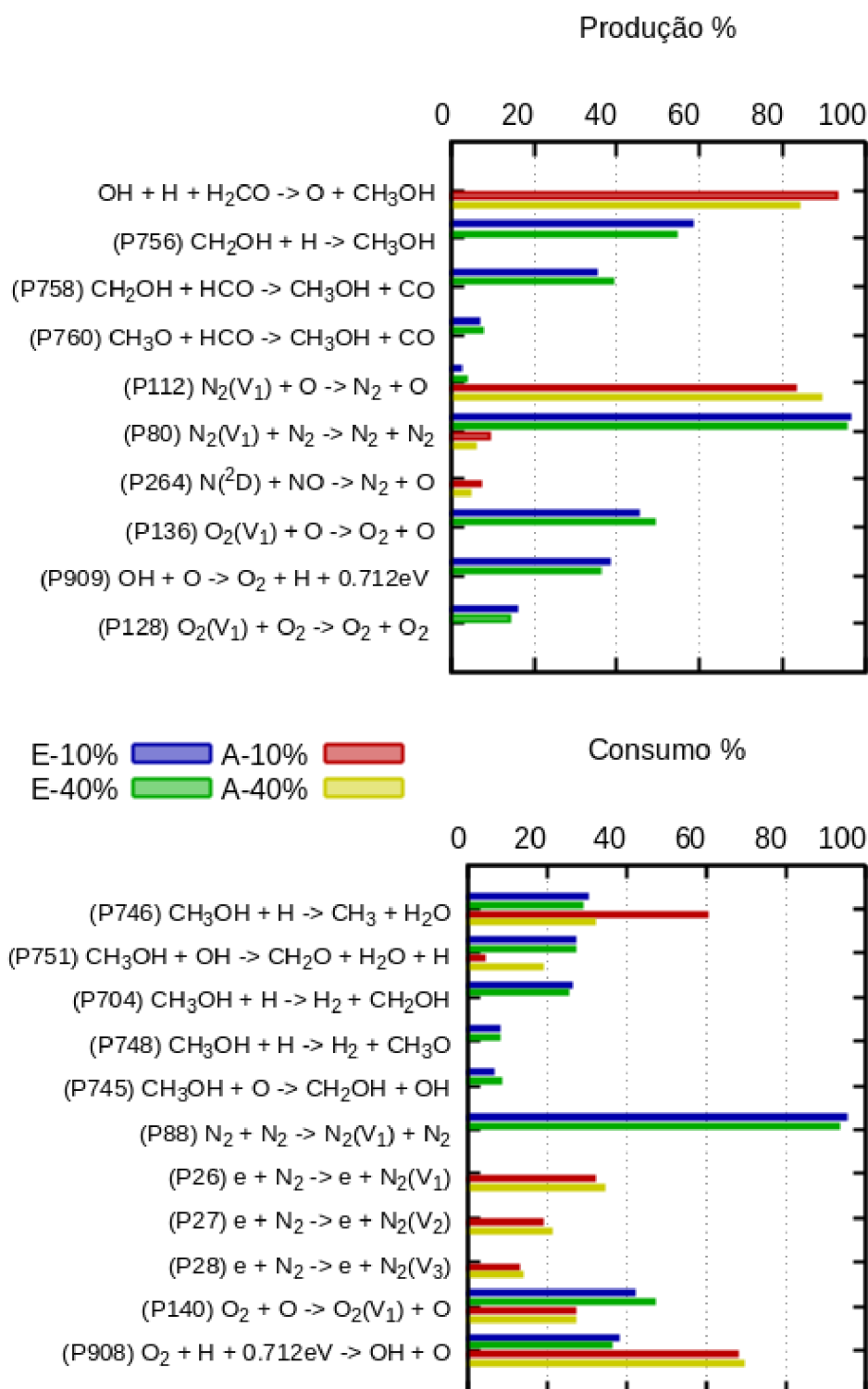


Figura 4.8: Histograma produção / consumo para as espécies  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , nos nós A e E de acordo com os parâmetros 10% e 40%

ao centro (nó A) em  $3,60 \times 10^{-4} m$ , no instante  $1,00 \times 10^{-6} s$ , com temperatura de  $6,18 \times 10^2 K$ . Conforme mencionado anteriormente, a influência dos parâmetros pode ser observada no consumo dessa espécie, sendo favorecido para o parâmetro de 40% devido a colisões eletrônicas. Esse mínimo coincide com um momento de alto  $E/N$  e uma maior densidade eletrônica, conforme mostrado na Figura 4.1; juntamente com a temperatura do gás, facilitam a produção, aumentando a densidade da espécie de acordo com as reações mais importantes e suas taxas, comportamentos identificados em trabalhos anteriores [20, 35].

Para o  $O_2$ , não houve mudanças significativas entre os parâmetros, como mostrado nas figuras já apresentadas. A densidade mínima é de  $3,15 \times 10^{17} cm^{-3}$  próximo ao centro em  $1,00 \times 10^{-5} m$ , no instante  $3,10 \times 10^{-5} s$ , com temperatura de  $5,32 \times 10^3 K$ . O maior consumo é devido a reações onde a temperatura é mais importante. Outro fator a ser considerado são as seções de choque relativamente baixas para o processo de excitação eletrônica-vibracional em comparação com o  $N_2$ . Uma explicação para o baixo consumo está nas reações de produção com taxas muito próximas e beneficiadas pela produção do radical OH (P909).

O  $CH_3OH$  possui densidade mínima de  $7,05 \times 10^3 cm^{-3}$  distante do centro (nó E), em  $5,56 \times 10^{-3} m$  e  $2,80 \times 10^{-3} s$ , com temperatura de  $1,96 \times 10^3 K$ , o que favorece o consumo. Identifica-se uma alta taxa nas reações de consumo e baixa na produção, nas quais são responsáveis também pela produção de CO.

A Figura 4.9 ilustra a evolução da densidade das espécies N, O e  $O_3$  no nó A, apresentando resultados para 0D e 2D. Observa-se que a espécie nitrogênio atômico (N) possui valores próximos para ambas as simulações, com uma densidade média ao longo do tempo neste nó de  $2,04 \times 10^{14} cm^{-3}$  a 10% e  $1,65 \times 10^{14} cm^{-3}$  a 40%. A produção no intervalo de estudo é dada pelas reações encontradas na Figura 4.12 e na tabela 4.3, sendo as principais reações (P263), seguidas de  $2O + 2NH \rightarrow OH + NO + N + H$ , obtida pela combinação das reações (P990), (P1039) e (P1048), com taxas maiores para o parâmetro 10%. As reações para o consumo no intervalo de tempo e espaço não são identificadas, porém, para tempos posteriores, a reação (P346), responsável pela formação da espécie íon óxido de nitrogênio  $NO^+$ , possui uma densidade alta, conforme identificado anteriormente [38].

A espécie de oxigênio atômico (O), apresentada nas figuras citadas anteriormente, possui no nó A uma densidade média de  $5,20 \times 10^{18} cm^{-3}$  a 10% e  $6,44 \times 10^{18} cm^{-3}$  a 40%. As reações mais relevantes para sua produção, nas quais sua contribuição pode ser observada, são  $O_2(v_1) + H + 0.712eV \rightarrow OH + O$ , com taxas maiores para o parâmetro 10% na condição de análise. Esta reação é originada da combinação entre as reações (P136) e (P908). Há também a produção pela reação (P292) com taxa maior para 40%. Tais reações dependem dos estados vibracionais do  $O_2$ , sendo comprometidas devido aos valores das seções de choque de excitação, que no caso beneficiam mais a excitação do  $N_2$ . O consumo, conforme mostrado na Figura 4.12 e

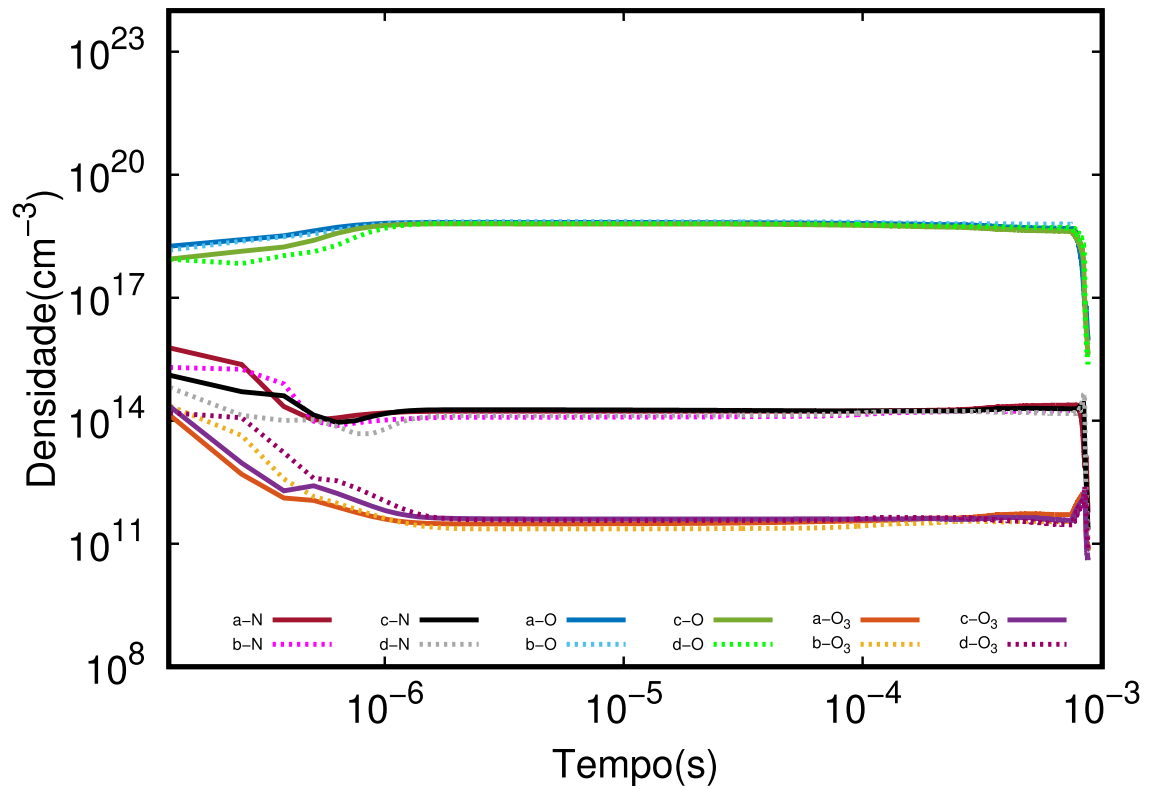


Figura 4.9: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies N, O e O<sub>3</sub>

tabela 4.4, é dado por  $O + OH \rightarrow O_2(v_1) + H + 0.712eV$ , proveniente da combinação das reações (P140) e (P909), e também por (P914), com taxas maiores para o parâmetro 10%, e pela reação (P71), promovendo a produção do oxigênio singlete  $O(^1D)$ . Este último é bastante considerado na combustão assistida por plasma, pois atua também na formação de outros radicais com O e OH, como destacado no trabalho de Yiguang *et al.* [80], com taxas maiores para o parâmetro 40%, comparativo observado na Figura 4.12. As reações identificadas mostram como a densidade eletrônica influencia na produção de espécies excitadas, uma vez que o parâmetro 40% possui uma densidade eletrônica maior e as taxas observadas nele são maiores. A maior densidade média para o 40% se deve a um favorecimento de alto  $E/N$ , fazendo com que as espécies excitadas vibracionalmente tenham suas densidades menores, favorecendo o aumento de espécies neutras.

Para a espécie de ozônio ( $O_3$ ), temos o valor médio de  $5,54 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $3,75 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. No intervalo analisado, não foi possível detectar as reações de produção neste nó, mas ao longo do tempo a reação (P1014) se destaca. As reações de consumo são  $O_3 + 1.122eV + H + 0.712eV \rightarrow 2O + OH$ , provenientes da combinação das reações (P365) e (P908), e  $O_3 + 1.122eV \rightarrow O_2(v_1) + O$ , com taxa maior para 40%, e originada da combinação (P140) e (P365). O resultado mostra a característica da espécie ser importante para obtenção de outras espécies com O e OH.

No nó E (Figura 4.10), onde consideramos apenas a simulação 2D, temos o valor médio de  $3,28 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $6,15 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  a 40% para a espécie N, produzidos pelas reações (P323) e (P322), caracterizadas por reações de dissociação ou fragmentação induzidas por energia, e (P1022), cujas taxas são maiores para o parâmetro 40%. A obtenção do átomo de nitrogênio, tanto no centro quanto em nós mais afastados, tem sua produção oriunda do monóxido de nitrogênio NO. O consumo, conforme mostrado na Figura 4.12 e tabela 4.3, desta espécie é destacado pelas reações (P1023), (P317) e (P316), todas com taxas maiores para o parâmetro 40%. As reações de produção e consumo também são encontradas no trabalho sobre a descarga de vela de ignição em ar úmido [38]. Neste trabalho, são identificadas taxas menores para estas reações, assim como a densidade, que alcançou um máximo de  $1,98 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  no espaço de  $1,00 \times 10^{-5} \text{ m}$  e  $1,00 \times 10^{-6} \text{ s}$ , com temperatura de  $9,40 \times 10^2 \text{ K}$ , valores próximos ao centro de descarga, sendo encontrados para ambos os parâmetros, como pode ser observado na Figura 4.11 com a evolução das densidades ao longo do espaço.

O valor médio do oxigênio atômico (O) situa-se em torno de  $2,07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $3,88 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Sua produção é quase totalmente advinda das seguintes reações: (P908) e (P911), com taxas maiores para 40%, e (P915), com taxa maior para 10%. O consumo é dado por (P909) e (P910), com taxas maiores para o parâmetro 40%, e (P914), destacada no parâmetro 10%, apresentando uma contribuição maior do que no centro da descarga, mas com taxas muito próximas. A densidade máxima encontrada foi de  $7,15 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  no espaço de  $1,00 \times 10^{-5} \text{ m}$  e  $2,80 \times 10^{-5} \text{ s}$ ,

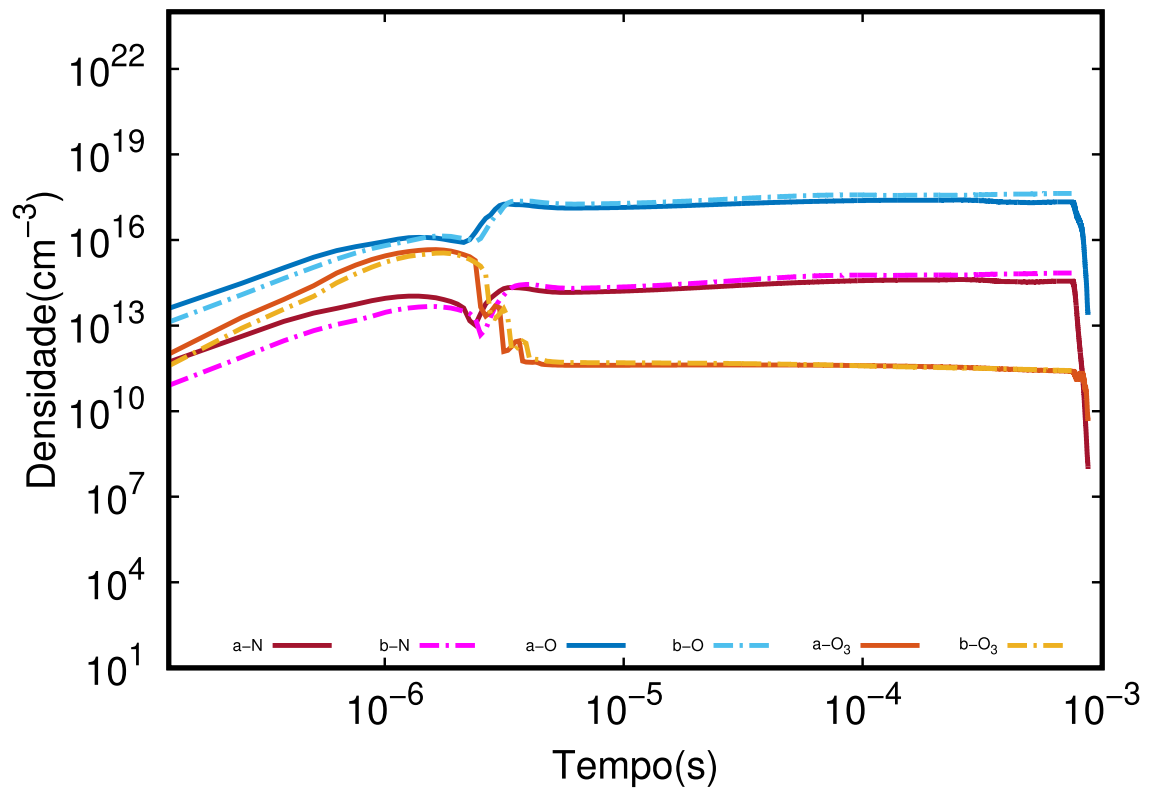


Figura 4.10: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%, para as espécies N, O e O<sub>3</sub>



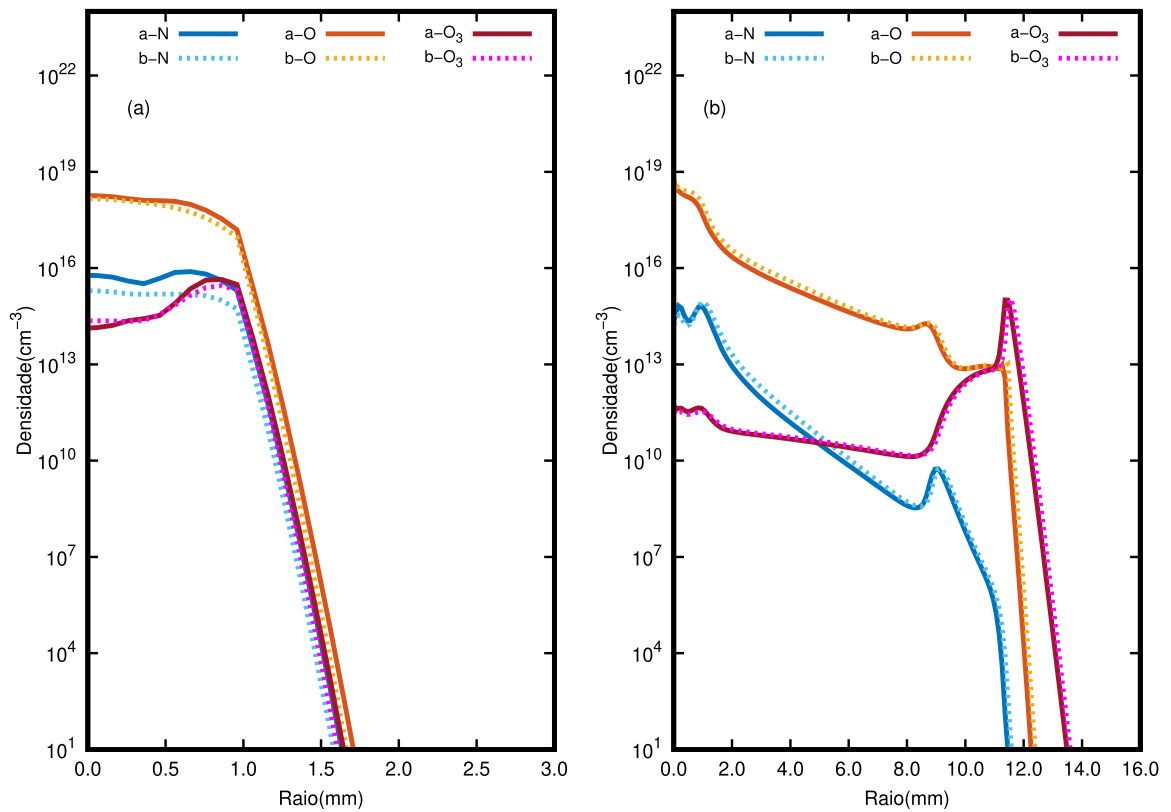


Figura 4.11: Perfil radial das concentrações das espécies N, O e O<sub>3</sub>, em (a)  $t = 10^{-6}$  s e (b)  $t = 4.0 \times 10^{-3}$  s, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%

Tabela 4.3: Taxas de reações de produção nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies N, O e O<sub>3</sub>

reação	Nó A		Nó E	
	10%	40%	10%	40%
(P263) $N(^2D) + O \rightarrow N + O(^1D)$	$4.59 \times 10^{20}$	$1.41 \times 10^{20}$		
$2O + 2NH \rightarrow OH + NO + N + H$	$3.10 \times 10^{20}$	$8.72 \times 10^{19}$		
(P323) $O + NO + 1.372eV \rightarrow N + O_2$			$1.89 \times 10^{22}$	$2.39 \times 10^{22}$
(P322) $O + N_2 + 3.258eV \rightarrow N + NO$			$1.29 \times 10^{22}$	$1.64 \times 10^{22}$
(P1022) $NO + H \rightarrow N + OH$			$3.28 \times 10^{21}$	$3.44 \times 10^{21}$
$O_2(v_1) + H + 0.712eV \rightarrow OH + O$	$1.65 \times 10^{25}$	$1.56 \times 10^{25}$		
(P292) $O(^1D) + O \rightarrow O + O$	$5.04 \times 10^{24}$	$6.89 \times 10^{24}$		
(P908) $O_2 + H + 0.712eV \rightarrow OH + O$			$3.19 \times 10^{24}$	$3.85 \times 10^{24}$
(P915) $OH + OH \rightarrow H_2O + O + 0.699eV$			$1.80 \times 10^{24}$	$1.57 \times 10^{24}$
(P911) $OH + H \rightarrow H_2 + O$			$6.19 \times 10^{23}$	$6.49 \times 10^{23}$
(P400) $O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2 + 1.122eV$			$1.77 \times 10^{20}$	$1.68 \times 10^{20}$
(P1014) $OH + O_2 \rightarrow O_3 + H$			$1.29 \times 10^{20}$	$1.45 \times 10^{20}$
(P401) $O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2 + 1.122eV$			$6.90 \times 10^{19}$	$7.75 \times 10^{19}$

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

com temperatura de  $5,32 \times 10^3 K$ . Essas reações são as principais para a produção e consumo, também identificadas em outros trabalhos [38]. Os resultados destacam a predominância da formação do oxigênio atômico em altas temperaturas do gás e o consumo para produção de hidrogênio atômico e OH.

Para o O<sub>3</sub>, as densidades são de  $7,46 \times 10^{12} cm^{-3}$  a 10% e  $6,45 \times 10^{12} cm^{-3}$  a 40%. As seguintes reações são responsáveis pela produção: (P400), favorecida pelo 10%, e (P1014) e (P401), com taxas maiores para 40%. O consumo é dado por (P362) e (P365), com taxas maiores para 10%, e (P288), privilegiada pelo parâmetro 40%. A densidade máxima é de  $5,01 \times 10^{15} cm^{-3}$  no espaço de  $1,06 \times 10^{-3} m$  e  $8,00 \times 10^{-6} s$ , com temperatura de  $3,19 \times 10^2 K$ . Neste ciclo cinético, o O<sub>3</sub> mantém as características já identificadas [38], mostrando que sua produção é afetada pela temperatura do gás, sendo um inibidor da formação da espécie, já que observamos seu pico de densidade em uma região afastada do centro, com temperaturas pouco acima da inicial. Pode-se constatar que, devido ao aumento mais lento da temperatura no parâmetro 40% em relação ao 10%, são observadas taxas maiores das reações, com o máximo sendo atingido no nó E, onde já temos uma quantidade considerável das espécies responsáveis por sua produção.

Quanto ao consumo, é identificado no trabalho de Liu *et al.* [81] que a decomposição do ozônio inicia por volta de  $390 K$ , liberando átomos reativos de O e O<sub>2</sub>. Essa decomposição é termicamente ativada e ocorre rapidamente entre  $400$  e  $600 K$ . Os átomos de O liberados contribuem para o consumo rápido do ozônio. Além disso, a liberação de O<sub>2</sub> durante a decomposição aumenta sua concentração na mistura.

A seguir, abordaremos as espécies NO<sub>x</sub>, onde  $x = 1, 2$  e  $3$ . Para a espécie NO no

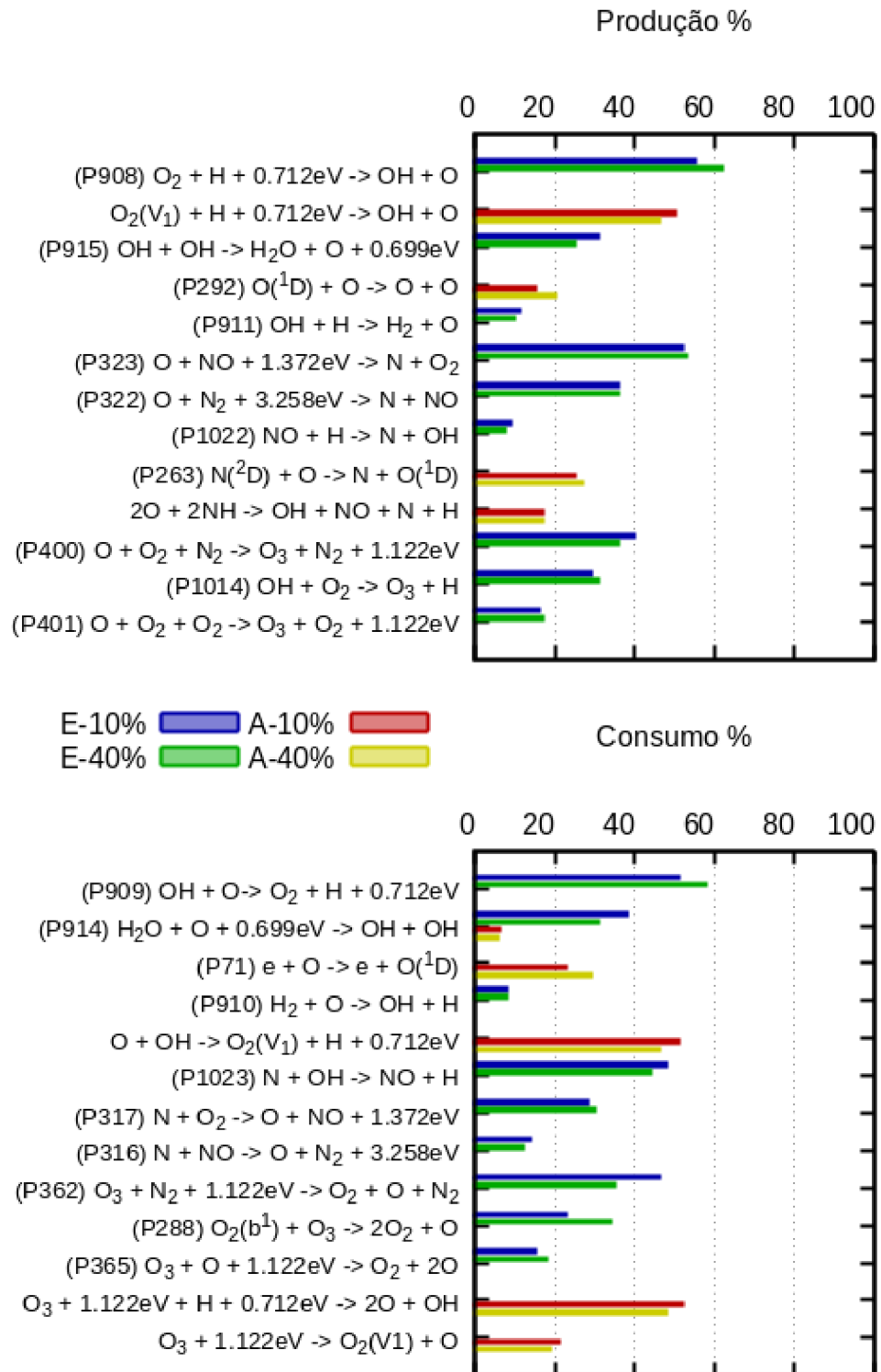


Figura 4.12: Histograma produção / consumo para as espécies N, O e O<sub>3</sub>, nos nós A e E de acordo com os parâmetros 10% e 40%

Tabela 4.4: Taxas de reações de consumo nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies N, O e O<sub>3</sub>

reação	Nó A		Nó E	
	10%	40%	10%	40%
(P1023) $N + OH \rightarrow NO + H$			$1.54 \times 10^{22}$	$1.62 \times 10^{22}$
(P317) $N + O_2 \rightarrow O + NO + 1.372eV$			$8.86 \times 10^{21}$	$1.10 \times 10^{22}$
(P316) $N + NO \rightarrow O + N_2 + 3.258eV$			$4.35 \times 10^{21}$	$4.45 \times 10^{21}$
(P914) $H_2O + O + 0.699eV \rightarrow OH + OH$	$2.08 \times 10^{24}$	$1.92 \times 10^{24}$	$2.17 \times 10^{24}$	$1.98 \times 10^{24}$
(P71) $e + O \rightarrow e + O(^1D)$	$7.50 \times 10^{24}$	$1.00 \times 10^{25}$		
$O + OH \rightarrow O_2(v_1) + H + 0.712eV$	$1.67 \times 10^{25}$	$1.58 \times 10^{25}$		
(P909) $OH + O \rightarrow O_2 + H + 0.712eV$			$2.93 \times 10^{24}$	$3.65 \times 10^{24}$
(P910) $H_2 + O \rightarrow OH + H$			$4.51 \times 10^{23}$	$4.90 \times 10^{23}$
$O_3 + 1.122eV + H + 0.712eV \rightarrow 2O + OH$	$8.33 \times 10^{17}$	$2.41 \times 10^{18}$		
$O_3 + 1.122eV \rightarrow O_2(v_1) + O$	$3.32 \times 10^{17}$	$9.45 \times 10^{17}$		
(P362) $O_3 + N_2 + 1.122eV \rightarrow O_2 + O + N_2$			$3.50 \times 10^{20}$	$2.14 \times 10^{20}$
(P288) $O_2(b^1) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$			$1.77 \times 10^{20}$	$2.05 \times 10^{20}$
(P365) $O_3 + O + 1.122eV \rightarrow O_2 + 2O$			$1.13 \times 10^{20}$	$1.07 \times 10^{20}$

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

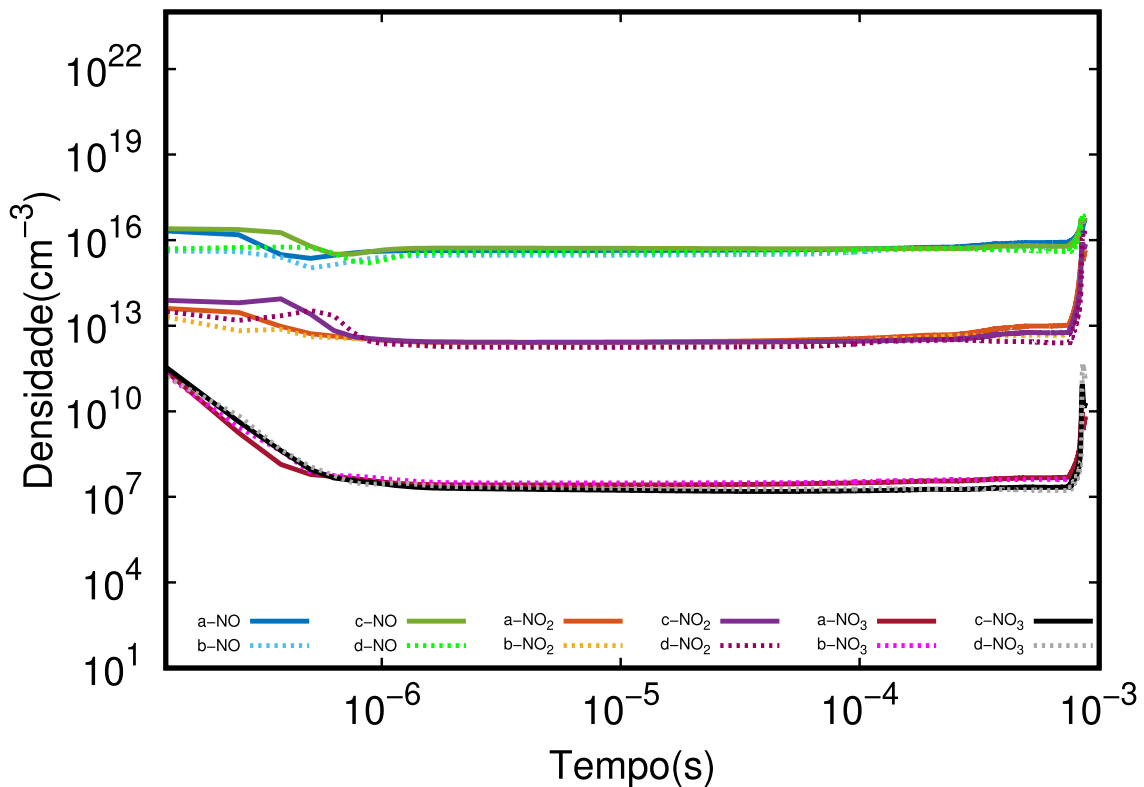


Figura 4.13: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>.

nó A (Figura 4.13), a densidade média ao longo do tempo é de  $7,63 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $4,98 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. A produção no intervalo de estudo é dada pelas reações encontradas na Figura 4.16 e na Tabela 4.5. A reação  $1.779\text{eV} + \text{NH} + \text{NH} + 2\text{O} \rightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{OH} + \text{NO} + \text{H}$  é formada pela combinação das reações (P163), (P346), (P990), (P1039) e (P1048);  $\text{N}(^2\text{D}) + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H} + 0.712\text{eV}$  é obtida pela combinação das reações (P264) e (P909);  $3.258\text{eV} + 1.779\text{eV} + \text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}(^2\text{D})$  é formada pela combinação (P163), (P322) e (P346), e a reação  $\text{O}_2(\text{v}_1) + \text{N}(^2\text{D}) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$  é obtida da combinação (P136) e (P264). Todas as reações apresentam uma maior contribuição para o parâmetro 10%.

Quanto ao consumo (Figura 4.16 e Tabela 4.6), são destacadas as seguintes reações:  $\text{NO} + \text{H} + 3.863\text{eV} \rightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{OH}$ , oriunda da combinação das reações (P163), (P323), (P346) e (P908), e também a reação  $\text{O}(^1\text{D}) + \text{NO} + \text{H} + 2.491\text{eV} \rightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{OH} + \text{O}$ , obtida pela combinação das reações (P163), (P299), (P346) e (P908), além da reação (P265). Todas as reações destacadas possuem taxas maiores para o parâmetro 10%.

Um fator crucial na produção do NO no centro está relacionado à redução de NO, diretamente ligada à dissociação do  $\text{N}_2$  no plasma, embora nem todos os átomos de nitrogênio resultantes dessa dissociação contribuam para a redução do NO. A excitação dissociativa do  $\text{N}_2$ , que contribui significativamente para a sua dissociação, produz uma espécie importante, o  $\text{N}(^2\text{D})$ , que é metaestável e tem longa vida, presente em todas as reações. Sua densidade durante a descarga supera a do nitrogênio atômico. A espécie  $\text{N}(^2\text{D})$  tem maior probabilidade de reagir com O do que com NO, resultando em sua consumação na produção de NO, em vez de contribuir para a redução de NO. Enquanto a reação dos átomos N do estado fundamental com  $\text{O}_2$  só ocorre em temperaturas muito altas, a reação dos átomos de N excitados,  $\text{N}(^2\text{D})$ , com O pode ocorrer mesmo em temperatura ambiente [82].

O comportamento do  $\text{NO}_2$  é caracterizado por uma densidade média de  $4,59 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $4,09 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Neste nó, não é possível identificar as reações responsáveis pela produção devido às taxas estarem muito baixas, porém as reações (P1027) e (P999) são consideradas na produção ao longo do tempo de descarga. Quanto ao consumo, é representado pela reação (P1025) apenas para 10%, sendo também destacado para o parâmetro 40%, embora não seja mostrado devido à taxa muito baixa para o tempo considerado.

O  $\text{NO}_3$  apresenta uma densidade média de  $1,57 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $7,05 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Neste nó, também não é possível identificar as reações responsáveis pela produção e consumo devido às taxas estarem muito baixas. Ao longo do tempo de descarga, nota-se a influência das reações (P649) e (P412) na produção, e para o consumo, as reações (P383) e (P378).

No nó E, conforme ilustrado na Figura 4.14, a densidade média da espécie NO fica em torno de  $1,38 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $1,42 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Sua produção, conforme mostrado na Figura 4.16 e na Tabela 4.5, é principalmente derivada das

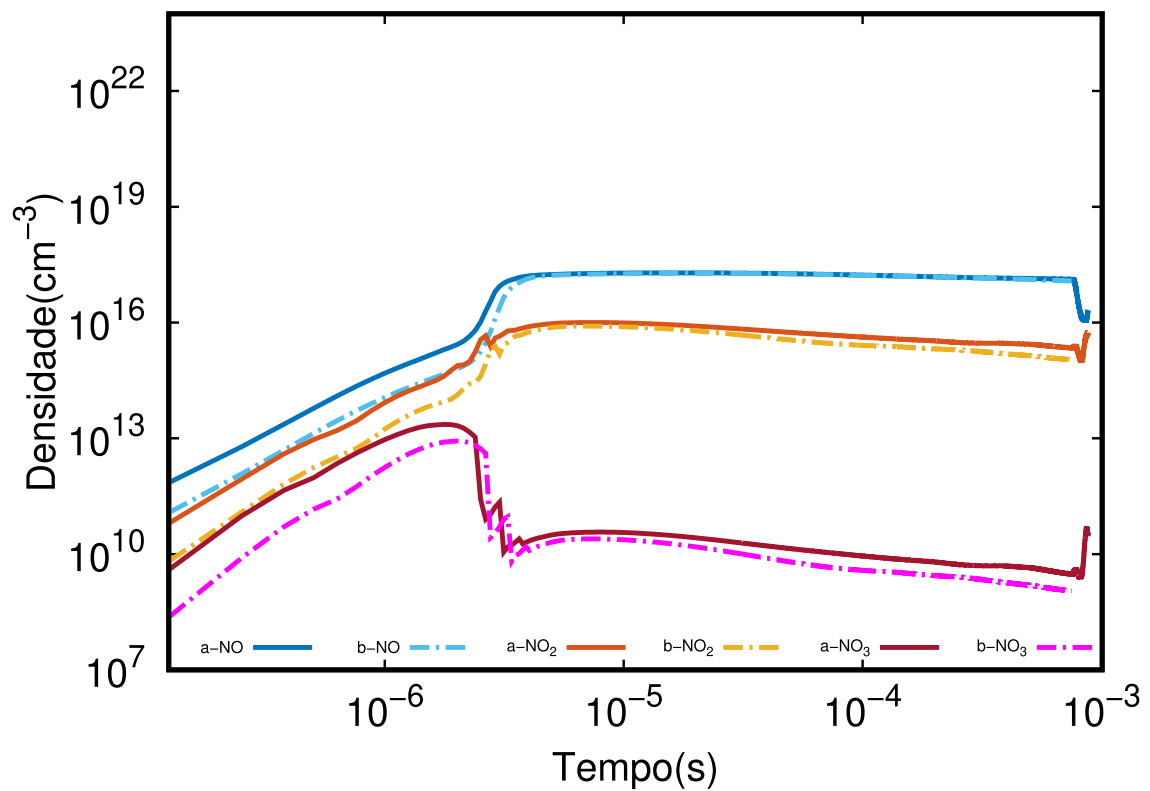


Figura 4.14: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%, para as espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>

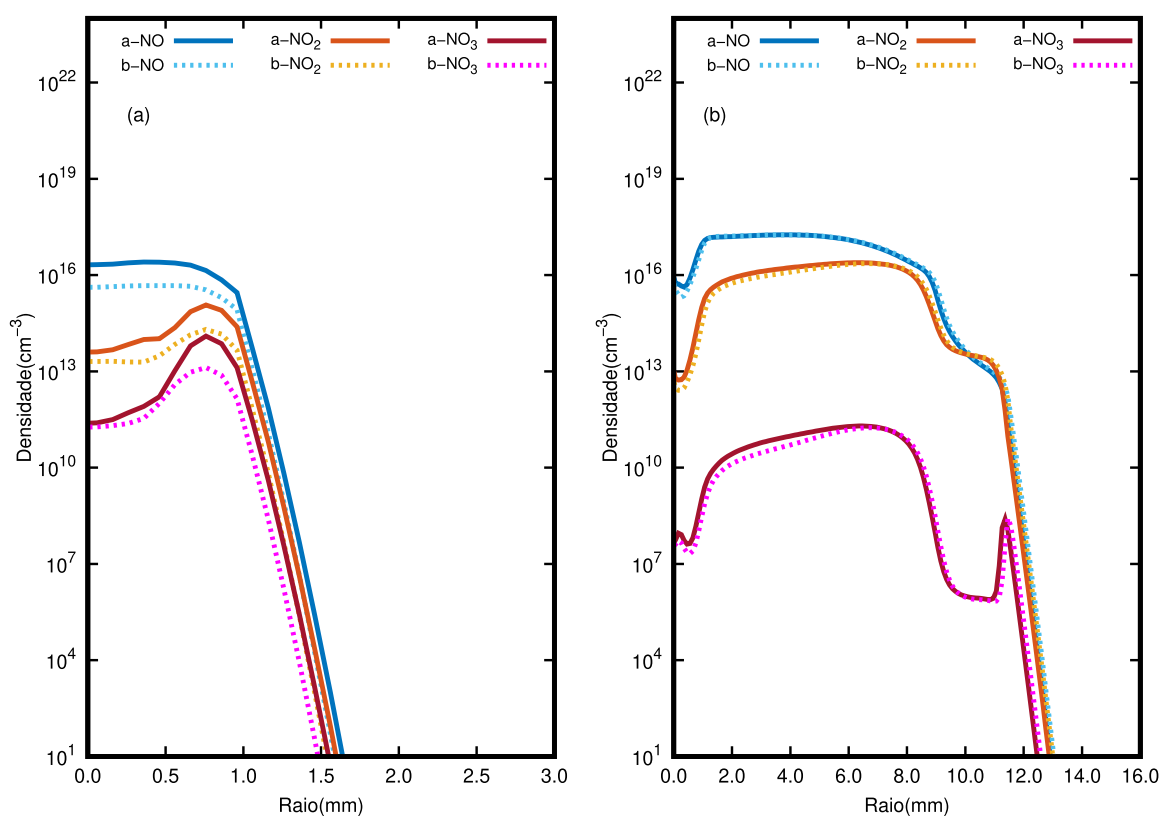


Figura 4.15: Perfil radial das concentrações das espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>, em (a)  $t = 10^{-6}$  s e (b)  $t = 4.0 \times 10^{-3}$  s, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%

reações (P1025), (P370) e (P327), todas com taxas maiores para o parâmetro 10% no tempo selecionado. O consumo, conforme representado na Figura 4.16 e na Tabela 4.6, é definido por (P995),  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{OH}$ , originada da combinação das reações (P953) e (P1027), e por último a reação (P1024), todas com taxas maiores para 10%.

O  $\text{NO}_2$  possui uma densidade média de  $3,10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $1,92 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Sua produção é principalmente resultante das reações (P999),  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{OH}$ , que é o resultado da combinação das reações (P953) e (P1027), e também pela reação (P1024), com as maiores taxas observadas para o parâmetro 10%. O consumo é definido por (P1025), que também contribui significativamente para o consumo no centro da descarga, (P370) e por último a reação (P327), todas com taxas maiores para o parâmetro 10%, conforme mostrado anteriormente.

Para o  $\text{NO}_3$ , a densidade média é de  $3,98 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $1,74 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Sua produção é predominantemente resultante das reações (P340) e (P409), ambas com taxas maiores para o parâmetro 10%. O consumo é definido por (P379), (P383) e por último a reação (P374), todas apresentando uma maior taxa para o parâmetro 10%.

O perfil radial da densidade pode ser observado na Figura 4.15. A espécie NO atinge uma densidade máxima de  $1,94 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  no ponto localizado a  $1,36 \times 10^{-3} \text{ m}$  de distância e  $4,00 \times 10^{-4} \text{ s}$  após o início da descarga, com temperatura de  $3,12 \times 10^3 \text{ K}$ . Esses valores de densidade diferem substancialmente dos encontrados em trabalhos anteriores, assim como os mecanismos reacionais, indicando que no nó E, a formação de NO está relacionada ao consumo de dióxido de nitrogênio, diferentemente do nó A.

A espécie  $\text{NO}_2$  atinge seu máximo de densidade,  $2,44 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , a uma distância de  $4,36 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $1,60 \times 10^{-3} \text{ s}$  após o início da descarga, com temperatura de  $2,04 \times 10^3 \text{ K}$ . Destaca-se que o consumo desta espécie está completamente ligado ao NO, conforme evidenciado no estudo de Dong *et al.*, onde a presença de  $\text{NO}_2$  afeta o atraso de ignição e aumenta a taxa de consumo de metanol, principalmente devido à reação de abstração de hidrogênio pelos radicais OH. Além disso, ao longo do processo de consumo de metanol, a proporção de outras espécies intermediárias que reagem com radicais OH também aumenta [83].

Quanto ao  $\text{NO}_3$ , que atinge uma densidade máxima de  $2,18 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  a uma distância de  $9,60 \times 10^{-4} \text{ m}$  e  $3,00 \times 10^{-6} \text{ s}$  após o início da descarga, com temperatura de  $3,22 \times 10^2 \text{ K}$ , não há registro em trabalhos relacionados à combustão. É evidente que sua presença está relacionada ao consumo de  $\text{NO}_2$  e NO, como também é identificado em descargas sem a mistura de combustível [38]. Observa-se que tanto na produção quanto no consumo, o parâmetro 10% é favorecido para as três espécies, sendo mais evidente na região da descarga e no tempo após o início da mesma, e ao final não são observadas grandes diferenças entre os parâmetros.

Na Figura 4.17, que ilustra o comportamento das espécies  $\text{H}_2\text{O}$ , OH e H no nó



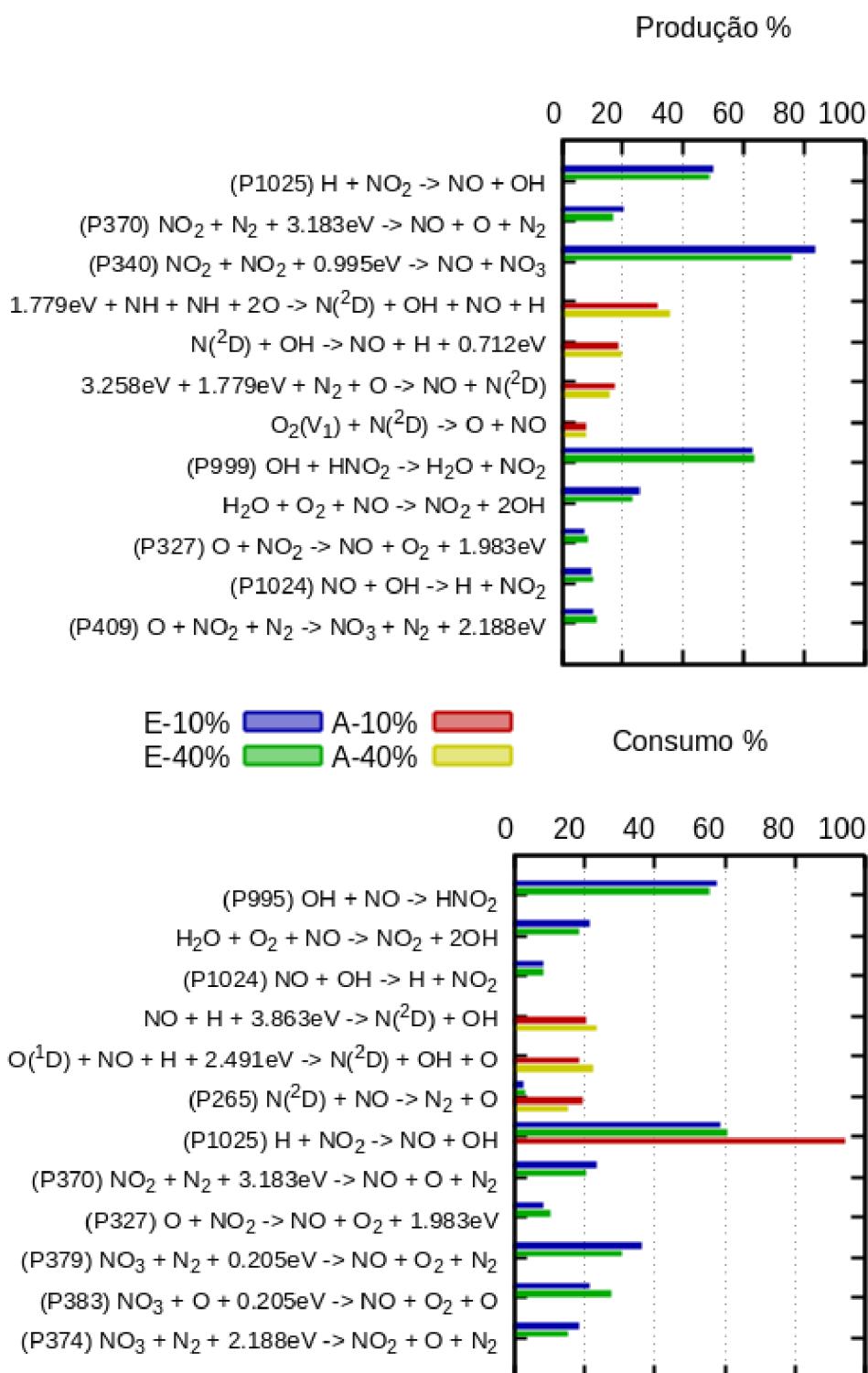


Figura 4.16: Histograma produção / consumo para as espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>, nos nós A e E de acordo com os parâmetros 10% e 40%

Tabela 4.5: Taxas de reações de produção nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>

reação	Nó A		Nó E	
	10%	40%	10%	40%
1.779eV + NH + NH + 2O → N( <sup>2</sup> D) + OH + NO + H	9.35 × 10 <sup>22</sup>	8.32 × 10 <sup>22</sup>		
N( <sup>2</sup> D) + OH → NO + H + 0.712eV	5.57 × 10 <sup>22</sup>	4.38 × 10 <sup>22</sup>		
3.258eV + 1.779eV + N <sub>2</sub> + O → NO + N( <sup>2</sup> D)	5.18 × 10 <sup>22</sup>	3.51 × 10 <sup>22</sup>		
O <sub>2</sub> (v <sub>1</sub> ) + N( <sup>2</sup> D) → O + NO	2.19 × 10 <sup>22</sup>	1.69 × 10 <sup>22</sup>		
(P1025) H + NO <sub>2</sub> → NO + OH + O			1.75 × 10 <sup>23</sup>	1.43 × 10 <sup>23</sup>
(P370) NO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + 3.183eV → NO + O + N <sub>2</sub>			7.08 × 10 <sup>22</sup>	4.78 × 10 <sup>22</sup>
(P327) O + NO <sub>2</sub> → NO + O <sub>2</sub> + 1.983eV			2.37 × 10 <sup>22</sup>	2.33 × 10 <sup>22</sup>
(P999) OH + HNO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub>			1.45 × 10 <sup>23</sup>	1.16 × 10 <sup>23</sup>
H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + 2OH			5.89 × 10 <sup>22</sup>	4.27 × 10 <sup>22</sup>
(P1024) NO + OH → H + NO <sub>2</sub>			2.07 × 10 <sup>22</sup>	1.78 × 10 <sup>22</sup>
(P340) NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + 0.995eV → NO + NO <sub>3</sub>			8.26 × 10 <sup>19</sup>	4.63 × 10 <sup>19</sup>
(P409) O + NO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> → NO <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> + 2.188eV			9.53 × 10 <sup>18</sup>	6.96 × 10 <sup>18</sup>

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

 Tabela 4.6: Taxas de reações de consumo nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>

reação	Nó A		Nó E	
	10%	40%	10%	40%
NO + H + 3.863eV → N( <sup>2</sup> D) + OH	6.12 × 10 <sup>22</sup>	5.44 × 10 <sup>22</sup>		
O( <sup>1</sup> D) + NO + H + 2.491eV → N( <sup>2</sup> D) + OH + O	5.48 × 10 <sup>22</sup>	5.08 × 10 <sup>22</sup>		
(P327) O + NO <sub>2</sub> → NO + O <sub>2</sub> + 1.983eV			2.37 × 10 <sup>22</sup>	2.33 × 10 <sup>22</sup>
(P265) N( <sup>2</sup> D) + NO → N <sub>2</sub> + O	5.84 × 10 <sup>22</sup>	3.63 × 10 <sup>22</sup>		
(P995) OH + NO → HNO <sub>2</sub>			1.56 × 10 <sup>23</sup>	1.28 × 10 <sup>23</sup>
H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + 2OH			5.89 × 10 <sup>22</sup>	4.27 × 10 <sup>22</sup>
(P1024) NO + OH → H + NO <sub>2</sub>			2.07 × 10 <sup>22</sup>	1.78 × 10 <sup>22</sup>
(P1025) H + NO <sub>2</sub> → NO + OH	4.69 × 10 <sup>17</sup>		1.75 × 10 <sup>23</sup>	1.43 × 10 <sup>23</sup>
(P370) NO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + 3.183eV → NO + O + N <sub>2</sub>			7.02 × 10 <sup>22</sup>	4.77 × 10 <sup>22</sup>
(P379) NO <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> + 0.205eV → NO + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>			5.44 × 10 <sup>19</sup>	2.65 × 10 <sup>19</sup>
(P383) NO <sub>3</sub> + O + 0.205eV → NO + O <sub>2</sub> + O			3.15 × 10 <sup>19</sup>	2.33 × 10 <sup>19</sup>
(P374) NO <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> + 2.188eV → NO <sub>2</sub> + O + N <sub>2</sub>			2.72 × 10 <sup>19</sup>	1.32 × 10 <sup>19</sup>

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

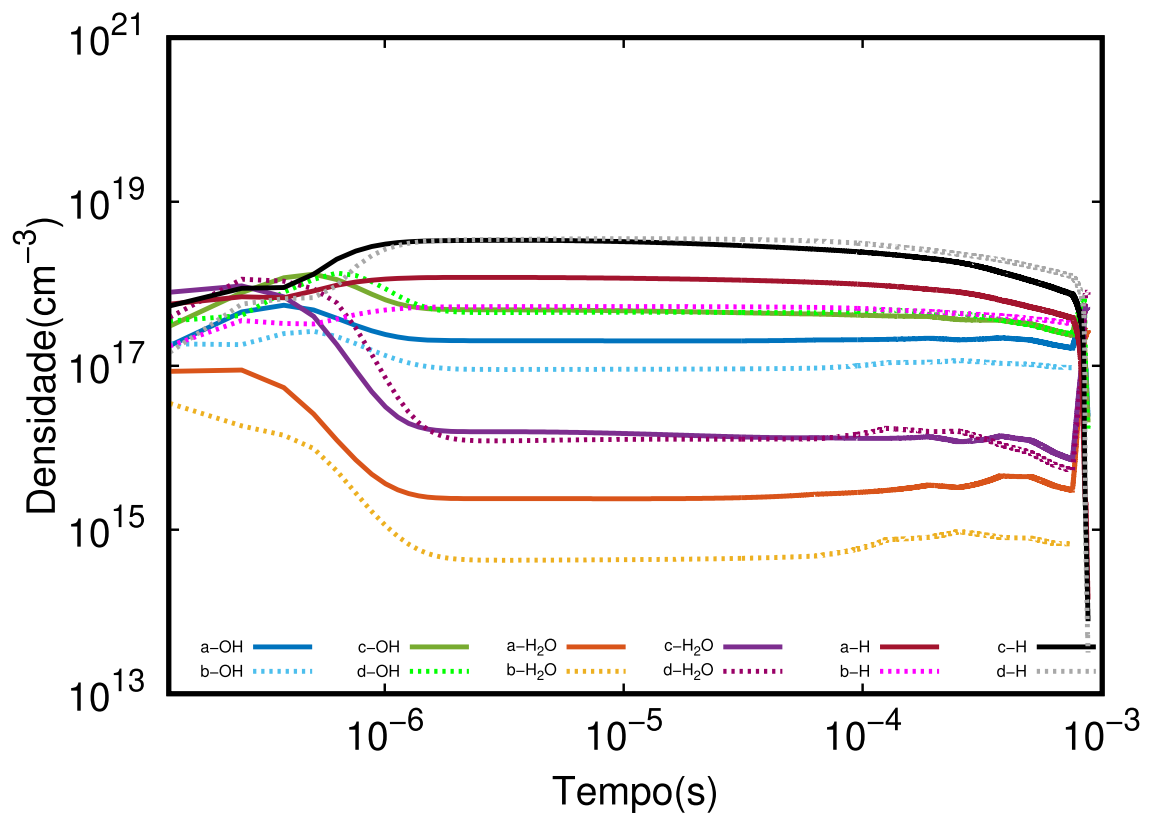


Figura 4.17: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies OH, H<sub>2</sub>O e H.

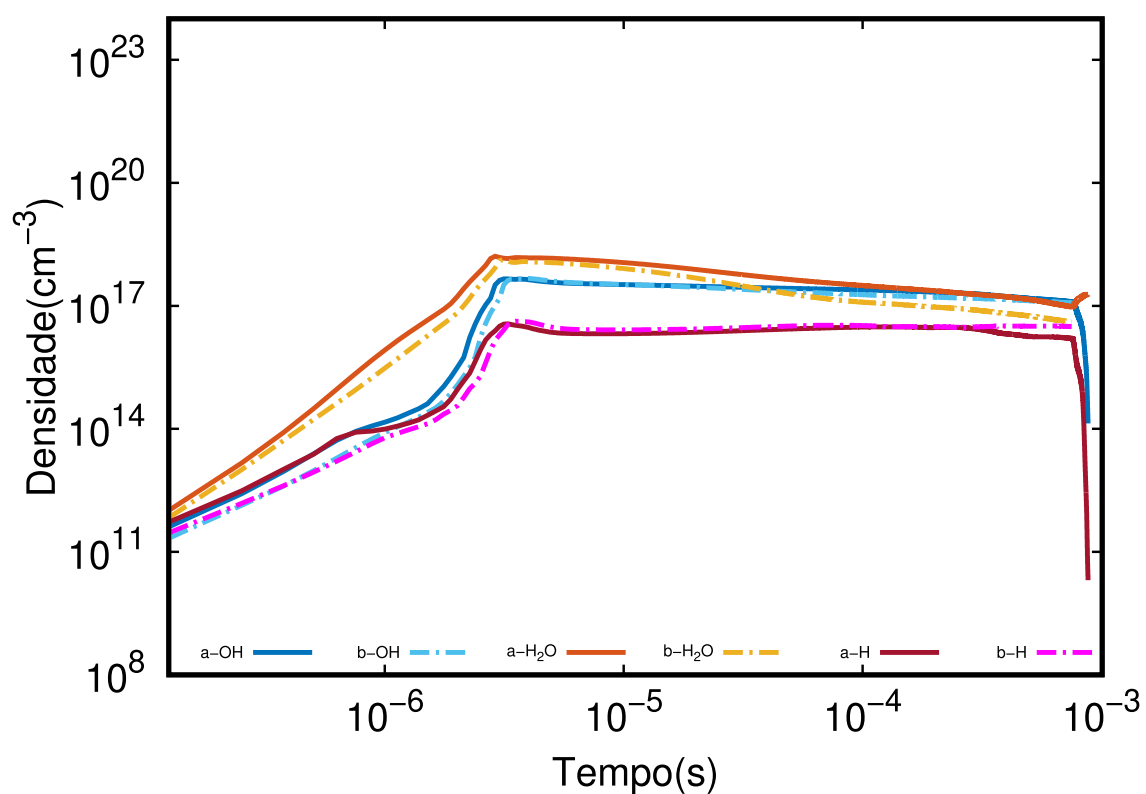


Figura 4.18: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%, para as espécies OH, H<sub>2</sub>O e H

A, observamos as seguintes características. Para a espécie  $\text{H}_2\text{O}$ , a densidade média é de  $1,08 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $7,54 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. A produção é dominada pelas reações (P915) e  $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , provenientes da combinação das reações (P911) e (P913), todas favorecidas pelo parâmetro 10%. O consumo, destacado na Figura 4.20 e na Tabela 4.8, inclui a reação (P914),  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ , resultante da combinação das reações (P910) e (P912), juntamente com a reação (P923), todas com taxas maiores para o parâmetro 10%.

A espécie OH apresenta uma densidade média de  $2,00 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $1,04 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Sua produção é governada principalmente pela reação (P914), que também contribui para o consumo de  $\text{H}_2\text{O}$ , enquanto o consumo é determinado pela reação (P915), com taxas equivalentes à produção de  $\text{H}_2\text{O}$ .

Quanto à espécie H no nó A, sua densidade média é de  $6,24 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $4,14 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. A produção é principalmente devido à reação  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2(v_1) + \text{H} + 0,712\text{eV}$ , com taxas maiores para 10%, resultante da combinação das reações (P140) e (P909), além da reação (P906), com maior taxa para 40%. O consumo é determinado pelas reações inversas das mencionadas anteriormente, com taxas maiores para 10%, resultando em  $\text{O}_2(v_1) + \text{H} + 0,712\text{eV} \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ , proveniente da combinação (P136) e (P908), juntamente com a reação (P907), com taxa maior para 40%.

Para o nó E, representado na Figura 4.18, temos os seguintes resultados para as espécies em destaque. A espécie  $\text{H}_2\text{O}$  possui uma densidade média de  $2,10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $9,90 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. As reações responsáveis pela produção são (P915) e (P913), com taxas maiores para 10%, enquanto o consumo é determinado por (P914) e (P912), com taxas maiores para o parâmetro 10%, e (P953), favorecida pelo parâmetro 40%.

Quanto ao OH, obtemos uma densidade média de  $1,66 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $1,54 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Sua produção é decorrente das reações (P908), com taxa maior para 10%, (P914) e (P912), com as mesmas taxas de consumo de  $\text{H}_2\text{O}$  neste nó. Já o consumo desta espécie é determinado por (P909) e (P915), apresentando as mesmas taxas de produção de  $\text{H}_2\text{O}$  neste nó, e (P911), todas com taxas maiores para 40%.

Quanto à espécie H, sua densidade média é de  $2,10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $3,14 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Sua produção é devida às reações (P912), também identificadas no consumo do OH, apresentando a mesma taxa, (P910), maior para 40%, e (P913), com taxa maior para 10%. O consumo é identificado pelas reações inversas às apresentadas na produção, (P908), (P912) e (P911), identificadas na produção e consumo do OH, respectivamente, mantendo as mesmas taxas.

Apresentaremos o comportamento ao longo do perfil radial, conforme mostrado na Figura 4.19. A espécie  $\text{H}_2\text{O}$  atinge sua densidade máxima de  $1,99 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  no espaço de  $2,46 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $2,00 \times 10^{-4} \text{ s}$ , com temperatura de  $2,34 \times 10^3 \text{ K}$ . Este perfil é mantido ao longo do tempo, e à medida que a temperatura diminui, a presença dessa espécie se destaca ainda mais. Por outro lado, a espécie OH alcança sua densidade

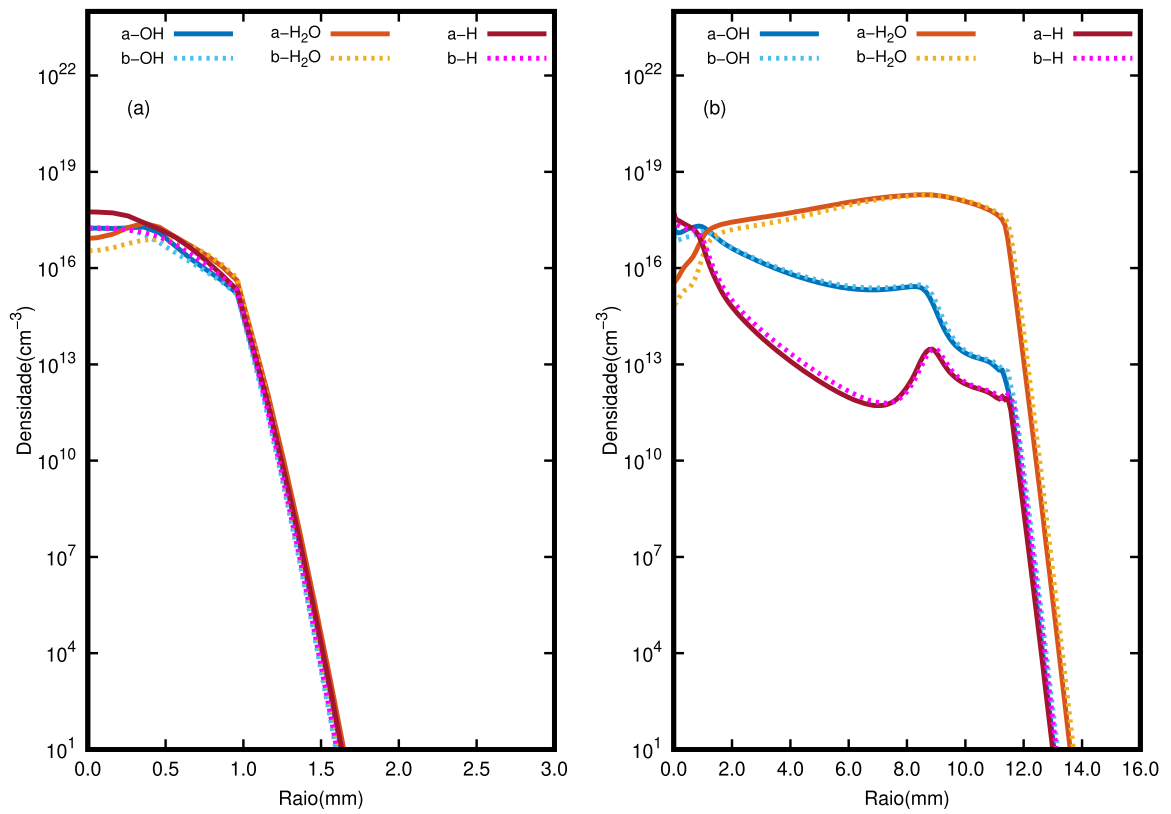


Figura 4.19: Perfil radial das concentrações das espécies OH, H<sub>2</sub>O e H, em (a)  $t = 10^{-6}$  s e (b)  $t = 4.0 \times 10^{-3}$  s, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%

máxima de  $7,18 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a uma distância de  $9,60 \times 10^{-4} \text{ m}$  e  $2,50 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $3,90 \times 10^3 \text{ K}$ . Enquanto isso, a espécie H apresenta sua densidade máxima de  $6,71 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a uma distância de  $5,60 \times 10^{-4} \text{ m}$  e  $3,10 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $4,74 \times 10^3 \text{ K}$ . Observa-se a influência da temperatura na formação das espécies H e OH, que alcançam seus máximos na região próxima ao centro da descarga.

Os resultados concernentes às espécies  $\text{H}_2\text{O}$ , OH e H foram investigados em estudos anteriores, evidenciando suas implicações nos processos de combustão. Por exemplo, na pesquisa conduzida por C. Gong *et al.* [17] sobre auto ignição, constatou-se que as taxas das reações, como (P908) e (P914), eram lentas, resultando em uma combustão e oxidação do metanol-ar igualmente lentas. No contexto da combustão assistida por plasma, embora as vias principais de geração e consumo dos radicais fossem semelhantes à auto ignição, a taxa de reação química aumentou significativamente devido à presença de muitos radicais e partículas ativas, que promoveram uma combustão mais rápida. Experimentos com descarga de plasma demonstraram que os radicais O e H desempenham um papel crucial na fase inicial da combustão assistida por plasma, aumentando a taxa de consumo do combustível. Ademais, a adição do radical H também contribui para a geração de O, acelerando a taxa de reação química da formação do radical OH, onde a velocidade de geração afeta o tempo de atraso de ignição.

Em outro estudo realizado por Q. Wang *et al.* [84] sobre a pressão de pico de combustão, taxa máxima de aumento de pressão, duração da combustão e velocidade de queima laminar em diferentes misturas de metano/metanol/ar, identificou-se que a produção de H e OH aumenta linearmente com a adição de metanol, enquanto a produção de  $\text{HO}_2$  é não linear devido à reação (P782). Além disso, o consumo de H é reduzido, diminuindo a geração de OH. No entanto, a reação de ramificação da cadeia (P958) é reforçada, aumentando a produção de OH por meio dela, e  $\text{HO}_2$  é produzido principalmente por (P782) e consumido principalmente por (P958). Esses resultados também são corroborados no estudo de X. Yang *et al.* [85].

No estudo conduzido por M. Lu *et al.* [77], a reação fundamental (P908) é destacada como a principal reação promotora da velocidade de queima laminar, com alta sensibilidade. A adição de metanol aumenta as frações de radicais H e OH, acelerando as reações químicas, fato também identificado por S. Rabbani *et al.* [75], que destaca as reações (P910), (P913) e (P915) em um modo explosivo caracterizado pela produção de radicais OH e H a partir de reações endotérmicas.

Nesta parte, apresentamos os resultados para as espécies CO,  $\text{CO}_2$ , e  $\text{CH}_2\text{O}$ . No nó A, conforme ilustrado na Figura 4.21, a densidade média da espécie CO é de  $2,10 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $6,01 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Durante o intervalo de estudo, sua produção é governada pelas reações destacadas em (P77) e  $e + \text{CO}_2 + \text{NO}^+ \rightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2^+ + \text{CO}$ , derivadas das combinações das reações (P17), (P163), e (P876), com taxas mais altas para o parâmetro 10%. Quanto ao consumo, destaca-se principalmente a reação (P695), com uma taxa maior para 10%, conforme apresentado na Figura 4.21 e na Tabela 4.10.

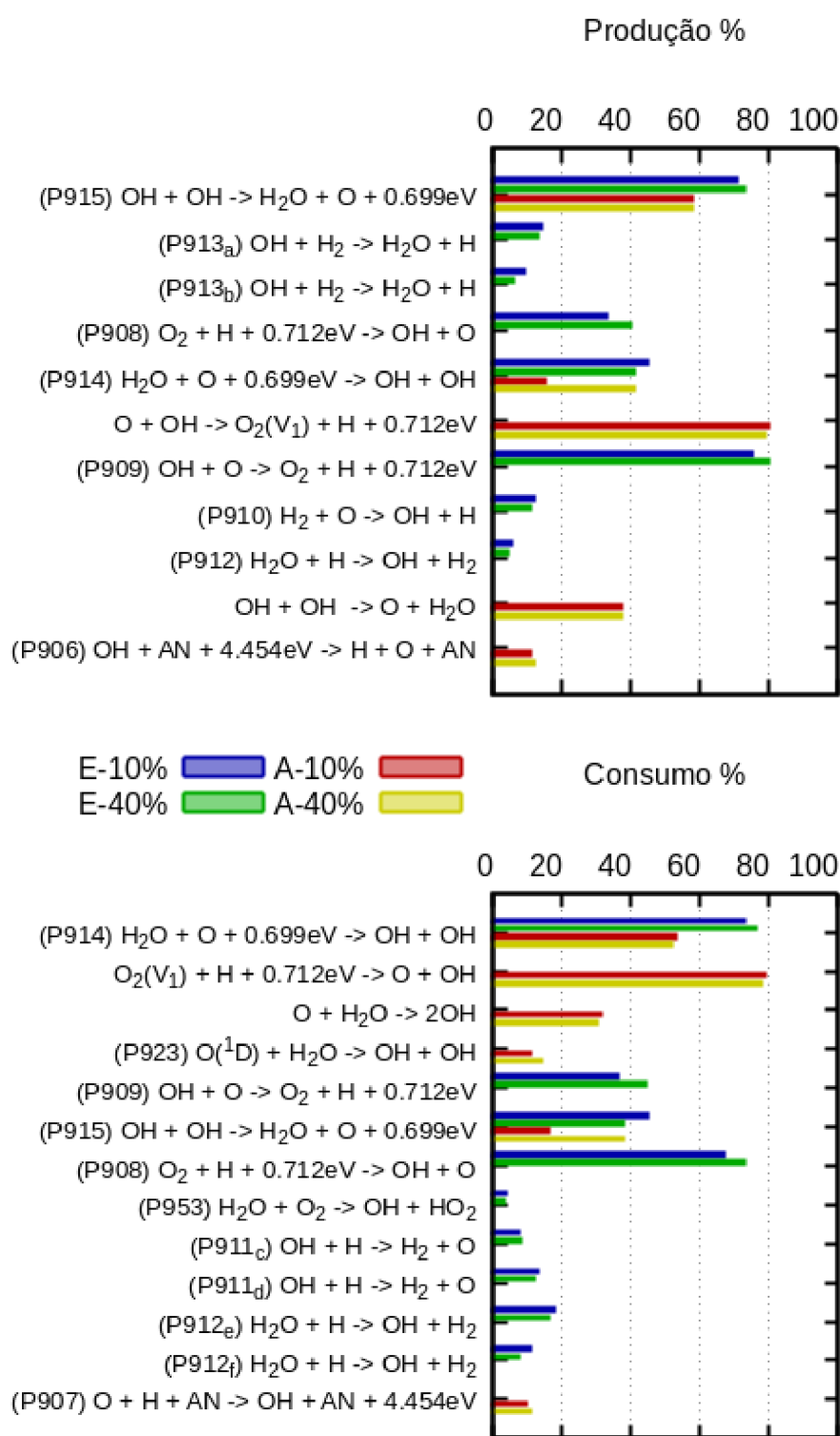


Figura 4.20: Histograma produção / consumo para as espécies H, H<sub>2</sub>O e OH nos nós A e E de acordo com os parâmetros 10% e 40%, onde os subscritos são referentes: "a" produção de H<sub>2</sub>O, "b" produção de H, "c" consumo OH, "d" consumo de H, "e" consumo de H<sub>2</sub>O e "f" consumo de H



Tabela 4.7: Taxas de reações de produção nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies OH, H<sub>2</sub>O e H

reação	Nó A		Nó E	
	10%	40%	10%	40%
(P915) OH + OH → H <sub>2</sub> O + O + 0.699eV	2.26 × 10 <sup>24</sup>	2.15 × 10 <sup>24</sup>	1.80 × 10 <sup>24</sup>	1.57 × 10 <sup>24</sup>
OH + OH → O + H <sub>2</sub> O	1.45 × 10 <sup>24</sup>	1.38 × 10 <sup>24</sup>		
(P914) H <sub>2</sub> O + O + 0.699eV → OH + OH	2.08 × 10 <sup>24</sup>	1.92 × 10 <sup>24</sup>		
(P913) OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H			3.64 × 10 <sup>23</sup>	2.74 × 10 <sup>23</sup>
(P908) O <sub>2</sub> + H + 0.712eV → OH + O			3.19 × 10 <sup>24</sup>	3.85 × 10 <sup>24</sup>
O + OH → O <sub>2</sub> (v <sub>1</sub> ) + H + 0.712eV	1.67 × 10 <sup>25</sup>	1.58 × 10 <sup>25</sup>		
(P906) OH + AN + 4.454eV → H + O + AN	2.27 × 10 <sup>24</sup>	2.48 × 10 <sup>24</sup>		
(P910) H <sub>2</sub> + O → OH + H			4.51 × 10 <sup>23</sup>	4.90 × 10 <sup>23</sup>
(P913) OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H			3.64 × 10 <sup>23</sup>	2.74 × 10 <sup>23</sup>

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

 Tabela 4.8: Taxas das reações de consumo nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies OH, H<sub>2</sub>O e H

reação	Nó A		Nó E	
	10%	40%	10%	40%
O + H <sub>2</sub> O → OH + OH	1.20 × 10 <sup>24</sup>	1.11 × 10 <sup>24</sup>		
(P923) O( <sup>1</sup> D) + H <sub>2</sub> O → OH + OH	4.48 × 10 <sup>23</sup>	5.20 × 10 <sup>23</sup>		
(P914) H <sub>2</sub> O + O + 0.699eV → OH + OH			2.17 × 10 <sup>24</sup>	1.98 × 10 <sup>24</sup>
(P912) H <sub>2</sub> O + H → OH + H <sub>2</sub>			5.39 × 10 <sup>23</sup>	4.08 × 10 <sup>23</sup>
(P953) H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> → OH + HO <sub>2</sub>			1.08 × 10 <sup>23</sup>	7.54 × 10 <sup>23</sup>
(P909) OH + O → O <sub>2</sub> + H + 0.712eV			2.93 × 10 <sup>24</sup>	3.65 × 10 <sup>24</sup>
(P911) OH + H → H <sub>2</sub> + O			6.19 × 10 <sup>23</sup>	6.49 × 10 <sup>23</sup>
O <sub>2</sub> (v <sub>1</sub> ) + H + 0.712eV → O + OH	1.64 × 10 <sup>25</sup>	1.56 × 10 <sup>25</sup>		

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

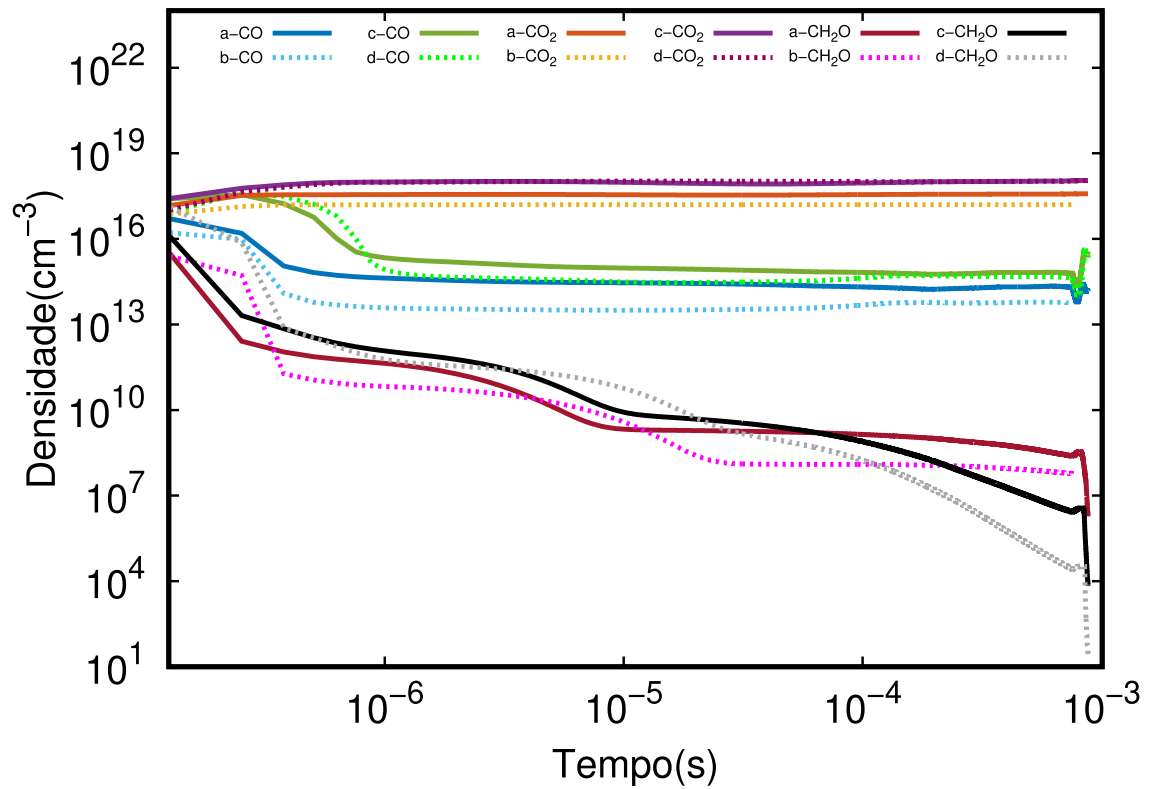


Figura 4.21: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O.

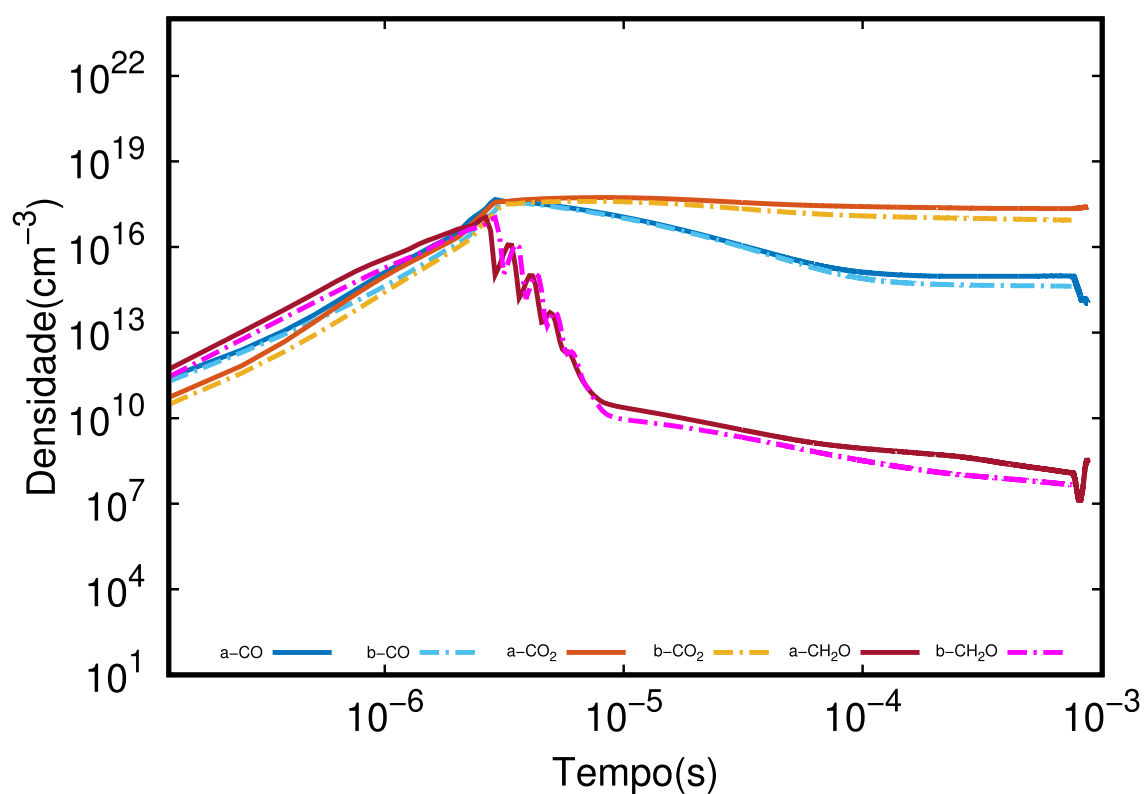


Figura 4.22: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%, para as espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O

Essas reações foram previamente identificadas em um estudo anterior [35], onde a produção de CO origina-se da espécie  $\text{CO}_2$ , com densidade inicial fixa na mistura com o ar. Além disso, a reação (P695) também é responsável por todo o consumo da espécie CO.

A espécie  $\text{CO}_2$  apresenta uma densidade média de  $3,68 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $1,58 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 40%, sendo produzida quase exclusivamente pela reação (P695) e influenciada de forma mais significativa pelo parâmetro 10%. Quanto ao consumo, destacam-se as reações (P77), cujas taxas estão relacionadas à produção de CO, e  $e + \text{CO}_2 + \text{NO}^+ \rightarrow \text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{O}_2^+ + \text{CO}$ , obtida pela combinação das reações (P17), (P163) e (P876), com valores mais altos para o parâmetro 10%. No estudo de Wang *et al.* [86], que modelou a cinética química para analisar a conversão de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  baseada em plasma, a dissociação do  $\text{CO}_2$  por impacto de elétrons, bem como a dissociação do  $\text{CO}_2$  durante colisões com estados singletos e tripletos metastáveis do  $\text{N}_2$ , são os principais processos de formação de CO em todas as condições investigadas, exceto quando há a adição de  $\text{O}_2$ .

A espécie  $\text{CH}_2\text{O}$  apresenta uma densidade média de  $4,64 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $5,08 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  a 40%, sendo produzida pelas reações  $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + 0.712\text{eV}$ , e  $\text{CH}_3 + \text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + 0.712\text{eV}$ , com todas essas reações mais influenciadas pelo parâmetro 40%. Isso contrasta com o modelo proposto por Dong *et al.* [83], que considera a formação a partir do  $\text{CH}_3\text{O}$  e  $\text{CH}_2\text{OH}$ . O consumo dessa espécie só pode ser observado nas simulações com parâmetros em 40%, sendo determinado pelas reações  $\text{CH}_2\text{O} + \text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2$ , e  $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{O} + \text{H} \rightarrow 2\text{OH} + \text{H} + \text{CO}$ . No parâmetro 10%, é identificada a importância das reações (P777) e (P778) ao longo da simulação.

Para o nó E, conforme ilustrado na Figura 4.22, a densidade média de CO fica em torno de  $4,21 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $3,71 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Sua produção é principalmente decorrente das reações (P961), (P963), e (P966), com taxas maiores para 40% e 10%, respectivamente. O consumo é determinado pelas reações (P882) e (P881), ambas com valores maiores para 10%.

A espécie  $\text{CO}_2$  tem densidade média em torno de  $2,41 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $1,10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Sua produção é principalmente devida à reação (P962), sendo a principal em ambos os parâmetros, e (P882), com uma taxa maior para 10%. Todo o consumo é determinado pela reação (P696), com uma taxa maior para 10%.

Quanto ao  $\text{CH}_2\text{O}$ , sua densidade média é de  $9,23 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $1,00 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. Sua produção é principalmente devida à reação (P751), com uma taxa maior para o parâmetro 10%. O consumo é determinado pelas reações (P778) e (P777), com taxas maiores para 10%, e (P775), com uma taxa maior para 40%. As reações (P777) e (P778) são destacadas na produção do radical HCO [77, 17, 30, 87], muito importante para todos os hidrocarbonetos que conduzem à formação de CO e  $\text{CO}_2$  [86].

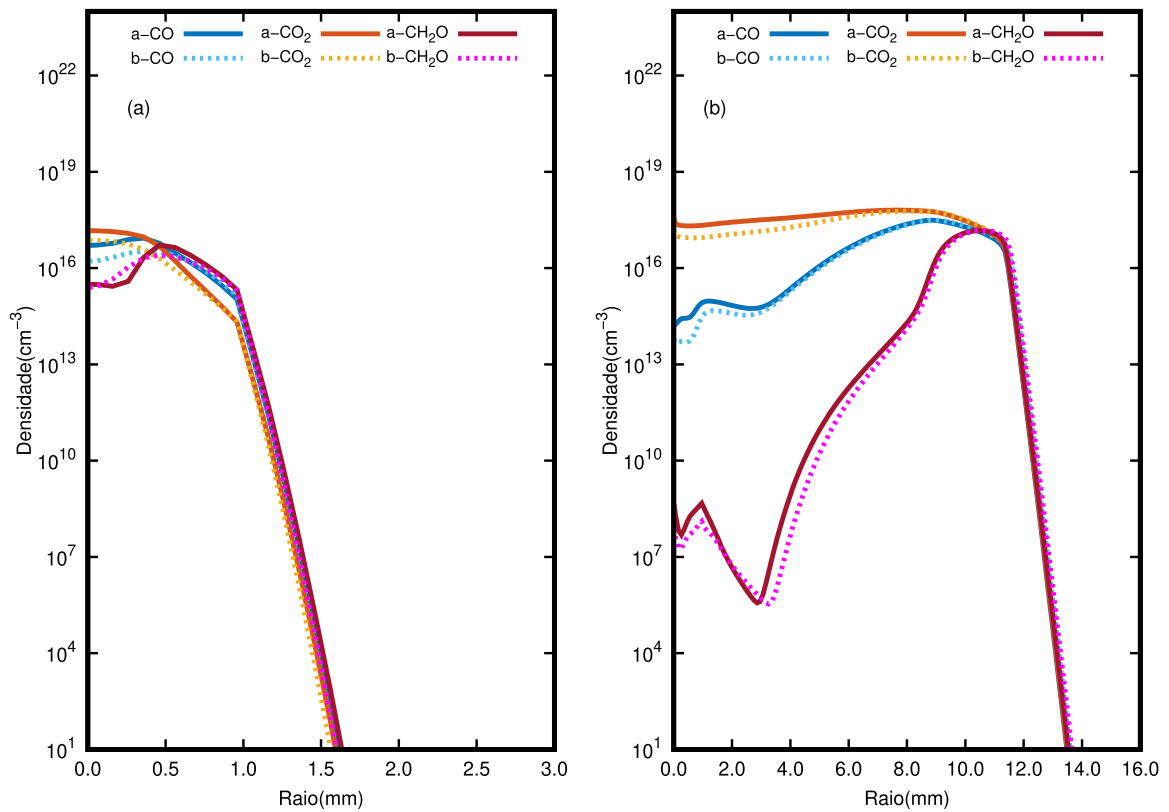


Figura 4.23: Perfil radial das concentrações das espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O, em (a)  $t = 10^{-6}$  s e (b)  $t = 4.0 \times 10^{-3}$  s, linhas sólidas "a" parâmetro 10% e pontilhadas "b" 40%

Na Figura 4.23, que aborda o perfil radial, é perceptível um padrão de alta produção mais central e no início da descarga; posteriormente, o consumo supera a produção em ambos os parâmetros, resultando em uma densidade mínima nas regiões de alta temperatura.

A densidade máxima encontrada para o CO foi de  $5,16 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  no ponto localizado a  $1,86 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $9,10 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $2,55 \times 10^3 \text{ K}$ . O estudo de Liang *et al.* [79] evidencia que o processo de ignição do metanol é principalmente controlado pela cinética química de  $\text{H}_2/\text{CO}$ , além das reações iniciais de abstração de hidrogênio do metanol. O perfil observado neste estudo apresenta semelhanças, destacando o aumento na produção de  $\text{CO}_2$  com o aumento da temperatura e o consumo significativo do CO, que atua como intermediário [29, 88].

O mesmo padrão se aplica ao  $\text{CO}_2$ , com densidade máxima de  $5,69 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a uma distância de  $5,36 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $1,60 \times 10^{-3} \text{ s}$ , com temperatura de  $1,94 \times 10^3 \text{ K}$ . O perfil ao longo da simulação é de um platô, influenciado pelos parâmetros. O estudo de Gong *et al.* [17] caracteriza a combustão assistida por plasma como a adição de partículas ativas que aumentam significativamente a taxa de reação química durante a queima de metanol. Isso resulta em uma produção mais rápida e eficiente de  $\text{CO}_2$  como produto de combustão, mantendo taxas iniciais mais elevadas ao longo do processo, em comparação com a autoignição.

Quanto ao  $\text{CH}_2\text{O}$ , sua densidade máxima é de  $1,41 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  em  $5,16 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $8,00 \times 10^{-4} \text{ s}$ , com temperatura de  $2,00 \times 10^3 \text{ K}$ . O perfil de densidade assemelha-se ao consumo de  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Figura 4.7). Harris *et al.* [89] não detectaram  $\text{CH}_2\text{O}$  no plasma frio, atribuindo isso à instabilidade na presença de elétrons altamente energéticos, causando sua rápida decomposição em CO e  $\text{H}_2$ , o que concorda com os resultados para a região da descarga, bastante influenciada pelos parâmetros, resultados encontrados na sensibilidade dos processos 4.24.

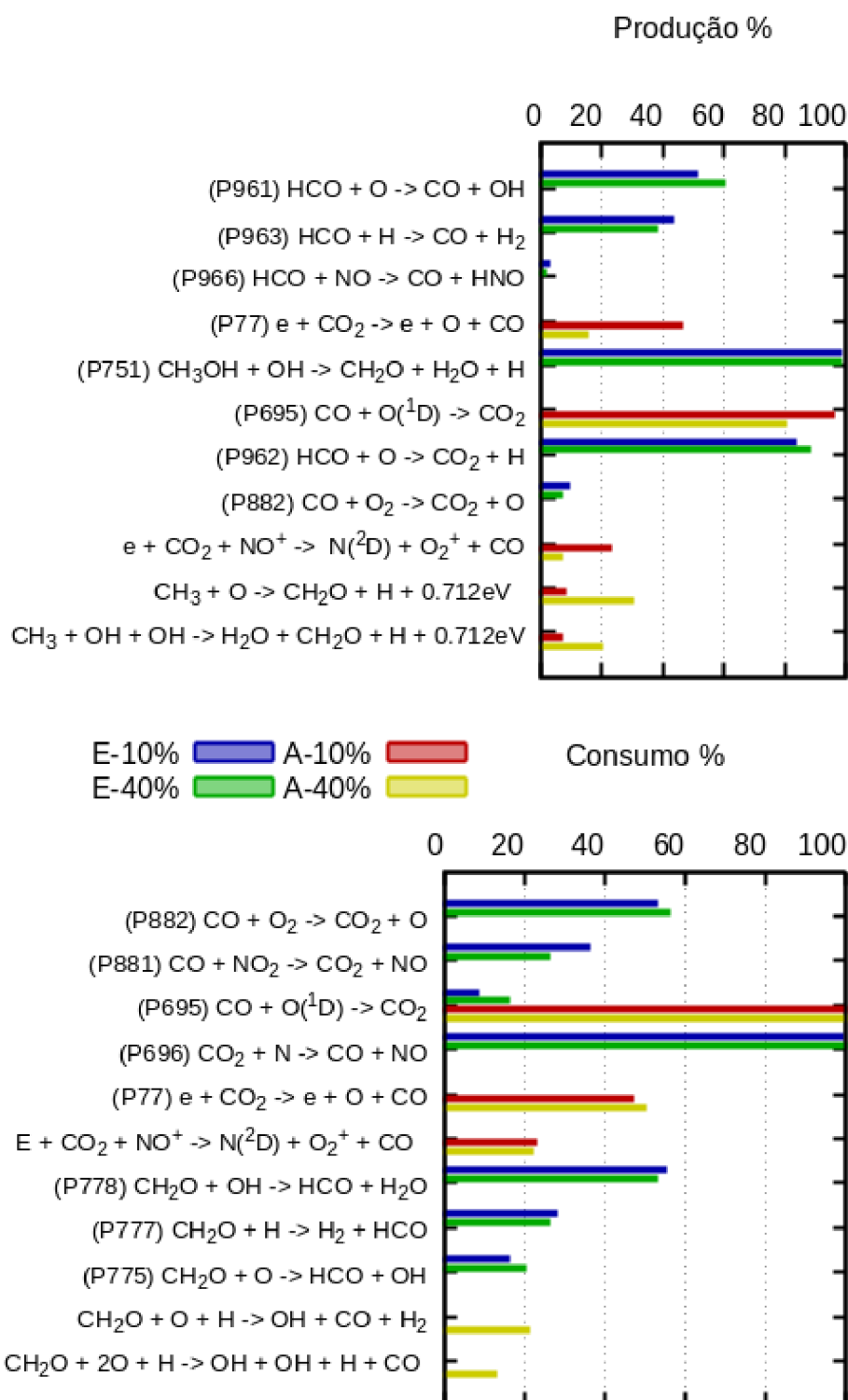


Figura 4.24: Histograma produção / consumo para as espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O, nos nós A e E de acordo com os parâmetros 10% e 40%

Tabela 4.9: Taxas de reações de produção nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O

reação	Nó A		Nó E	
	10%	40%	10%	40%
(P77) $e + \text{CO}_2 \rightarrow e + \text{O} + \text{CO}$	$4.85 \times 10^{21}$	$1.63 \times 10^{21}$		
$e + \text{CO}_2 + \text{NO}^+ \rightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2^+ + \text{CO}$	$2.41 \times 10^{21}$	$7.13 \times 10^{20}$		
(P961) $\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$			$1.38 \times 10^{22}$	$1.80 \times 10^{22}$
(P963) $\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$			$1.15 \times 10^{22}$	$1.16 \times 10^{22}$
(P966) $\text{HCO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + \text{HNO}$	$6.71 \times 10^{20}$	$4.51 \times 10^{20}$		
(P695) $\text{CO} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CO}_2$	$1.64 \times 10^{22}$	$1.13 \times 10^{22}$		
(P962) $\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$			$1.38 \times 10^{22}$	$1.80 \times 10^{22}$
(P882) $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$			$1.47 \times 10^{21}$	$1.36 \times 10^{21}$
$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + 0.712\text{eV}$	$3.04 \times 10^{18}$	$2.71 \times 10^{21}$		
$\text{CH}_3 + \text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + 0.712\text{eV}$	$2.48 \times 10^{18}$	$1.81 \times 10^{21}$		
(P751) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$			$5.58 \times 10^{22}$	$4.99 \times 10^{22}$

Unidade das taxas de reações ( $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )

Tabela 4.10: Taxas das reações de consumo nos nós A e E dos parâmetros 10% e 40%, para as espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O

reação	Nó A		Nó E	
	10%	40%	10%	40%
(P695) $\text{CO} + \text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{CO}_2$	$1.64 \times 10^{22}$	$1.13 \times 10^{22}$		
(P882) $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$			$1.47 \times 10^{21}$	$1.36 \times 10^{21}$
(P881) $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$			$1.00 \times 10^{21}$	$6.16 \times 10^{20}$
$e + \text{CO}_2 + \text{NO}^+ \rightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2^+ + \text{CO}$	$2.41 \times 10^{21}$	$7.13 \times 10^{20}$		
(P696) $\text{CO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{CO} + \text{NO}$			$3.82 \times 10^{19}$	$3.08 \times 10^{19}$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2$		$1.99 \times 10^{21}$		
$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{H} + \text{CO}$		$1.19 \times 10^{21}$		
(P778) $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$			$4.68 \times 10^{22}$	$3.98 \times 10^{22}$
(P777) $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HCO}$			$2.35 \times 10^{22}$	$1.97 \times 10^{22}$
(P775) $\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{HCO} + \text{OH}$			$1.37 \times 10^{22}$	$1.47 \times 10^{22}$

Unidade das taxas de reações ( $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )



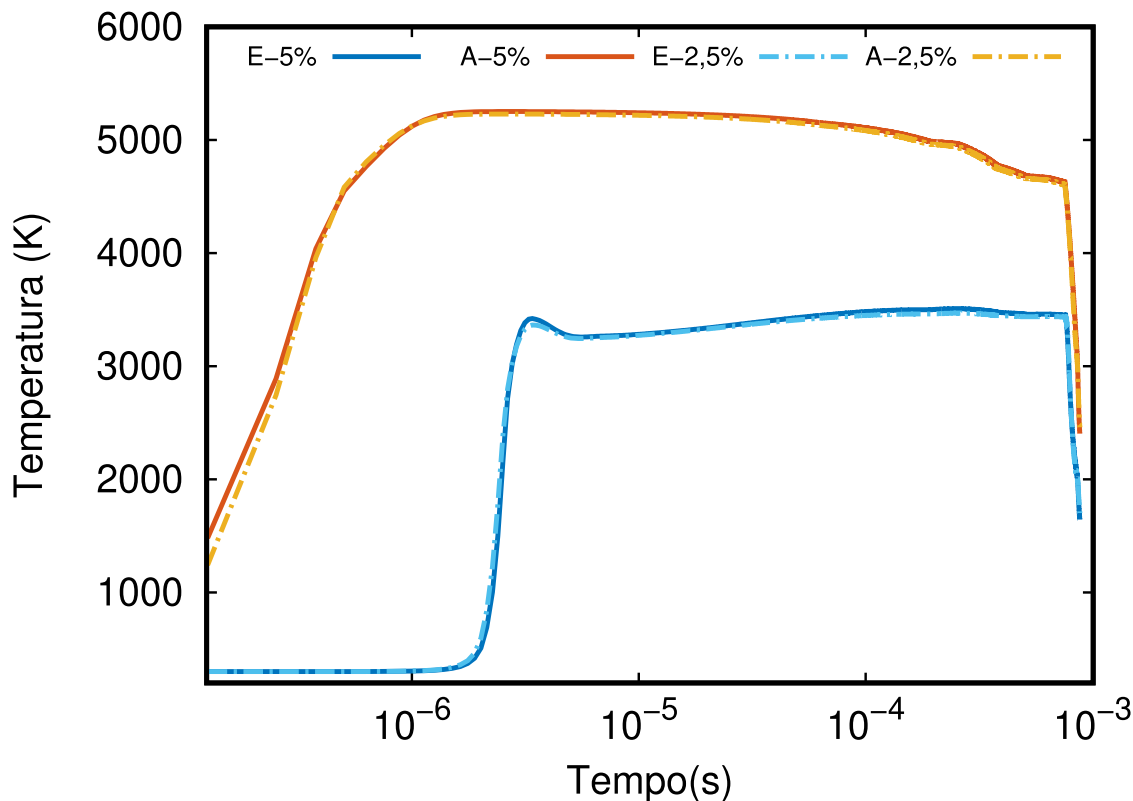


Figura 4.25: Gráfico temporal da temperatura nos nós A e E. Linhas sólidas indicam a mistura de 5%, enquanto linhas tracejadas indicam a mistura de 2,5%.

## 4.2 Simulação com misturas de 2,5% e 5% de ar+metanol

Nesta seção, apresentaremos os resultados da segunda abordagem, referentes às misturas ar-metanol de 2,5% e 5%, ambas obtidas utilizando os parâmetros do ciclo de trabalho de 10%. Para esta seção, abster-nos-emos de novas análises literárias, dado que estas foram realizadas na seção anterior. Ao invés disso, traremos alguns apontamentos necessários com base nos estudos previamente citados. Iniciaremos a análise pela mistura de 5%, a qual foi detalhada anteriormente, facilitando, assim, nossa compreensão em relação à nova mistura.

Em relação à temperatura, não se observa uma diferença significativa, apresentando o mesmo perfil demonstrado na seção anterior. Destacaremos, portanto, o perfil da temperatura de acordo com os nós utilizados para a discussão, conforme evidenciado na Figura 4.25. Nela, observa-se que a única diferença presente é na temperatura após a descarga no nó A. Na mistura de 2,5%, atinge-se 1242 K, em contraste com os 1481 K da mistura de 5%. Ambas as misturas atingem seu máximo na região central ( $1.00 \times 10^{-5} m$ ), com uma leve discrepância no tempo e na temperatura máxima:  $2.10 \times 10^{-5} s$  com temperatura de  $5.23 \times 10^3 K$  para 2,5%, e  $3.00 \times 10^{-5} s$  com temperatura de  $5.32 \times 10^3 K$  para 5%. Isso sugere que a composição da mistura também influencia na temperatura, mesmo que não de forma tão perceptível. A mesma figura,

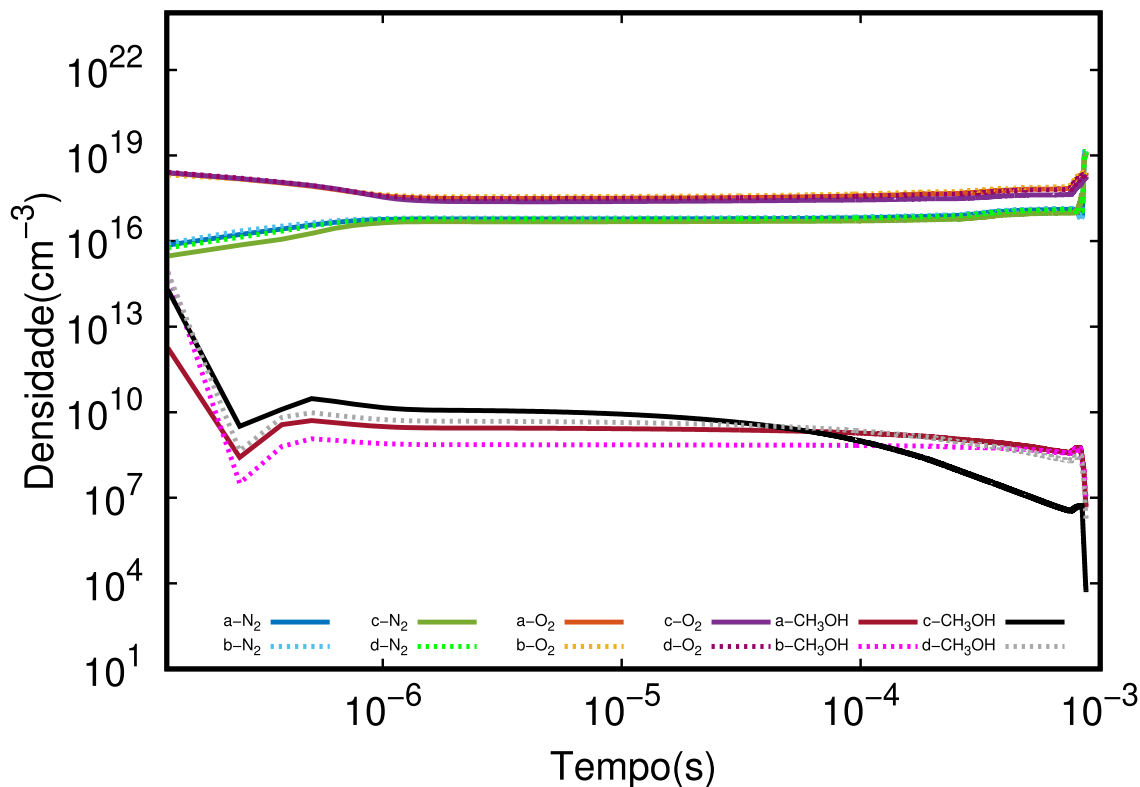


Figura 4.26: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies CH<sub>3</sub>OH, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

em relação à abordagem anterior, não apresenta diferenças, mantendo-se as informações previamente discutidas sobre a influência da temperatura nas reações ao longo do tempo de simulação selecionado para análise.

Como na seção anterior, iniciaremos analisando o comportamento das espécies com densidades iniciais pré estabelecidas. Temos, então, N<sub>2</sub> com uma densidade inicial de  $1.86 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , O<sub>2</sub> com  $4.65 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  e CH<sub>3</sub>OH com  $1.22 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , correspondente à mistura com 5% de CH<sub>3</sub>OH; N<sub>2</sub> com uma densidade inicial de  $1.91 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , O<sub>2</sub> com  $4.77 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  e CH<sub>3</sub>OH com  $6.12 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , correspondente à mistura com 2,5%.

Como reportado na primeira abordagem, não foram observados acréscimos significativos nas densidades iniciais. A seguir, procederemos com a análise do comportamento das espécies mais influentes no processo. A partir da Figura 4.26, obtêm-se as espécies iniciais em 0D e 2D no nó A. No caso do N<sub>2</sub>, como observado na abordagem anterior, nota-se um consumo elevado para a segunda mistura, com valores muito próximos para ambas as misturas, resultando em uma densidade média de 2,5% de  $1.10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e de 5% de  $1.03 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para a simulação 2D, e valores muito próximos na simulação 0D. Esse alto consumo pode ser explicado pelas reações analisadas na Figura 4.29 e na tabela 4.12, não havendo alterações significativas nas principais reações envolvidas nos

processos de produção e consumo para as espécies. Seguindo a abordagem anterior, observa-se novamente a formação das espécies vibracionais como predominantes no consumo de  $N_2$ , sendo (P26), (P27) e (P28). Tais reações apresentaram taxas maiores para a mistura de 2,5%, que possui uma densidade maior de  $N_2$ . A produção de  $N_2$ , conforme mostrado na Figura 4.29 e na tabela 4.11, é realizada pelas reações (P80), (P264) e (P112), apresentando uma diferença expressiva nas taxas para a mistura de 2,5%, superiores à mistura de 5

O  $O_2$  sofre um declínio significativo em sua densidade inicial, evidenciado em ambas as misturas e simulações (2D e 0D), com uma média de  $6.44 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para 5% e  $7.48 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%. Seu consumo é influenciado por (P140) e (P908), com uma taxa maior para a mistura de 5%. Ambos os resultados para  $N_2$  e  $O_2$  indicam que o consumo é priorizado pela formação de estados excitados e reações com energias de ativação. O  $O_2$ , na região e tempo destacados, não apresenta reações de produção com taxas significativas. Em momentos posteriores, destaca-se a importância das reações (P909) e (P136).

A espécie  $CH_3OH$  apresenta, ao final da simulação, um perfil de alto consumo para ambas as misturas durante o intervalo de tempo simulado, com um valor médio de densidade em torno de  $1.81 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $9.04 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%. O consumo é majoritariamente influenciado pelas reações (P746) e (P751), destacadas na primeira abordagem. Sua produção é determinada pelas reações  $OH + H + H_2CO \rightarrow O + CH_3OH$ , resultantes da combinação das reações (P911) e (P976), com uma taxa maior para a mistura de 5%. A reação (P756) contribui apenas na simulação correspondente a 2,5%, ambas com taxas muito baixas, o que intensifica o consumo da espécie nesta região.

O nó mais afastado (nó E) é representado pela Figura 4.27, onde os valores são apresentados apenas em 2D. A espécie  $N_2$  possui um valor médio de  $5.56 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $5.94 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para a de 2,5%. Seu consumo, conforme evidenciado na Figura 4.29 e na tabela 4.12, é principalmente direcionado à produção da espécie vibracional (P88), oriunda de colisões entre as próprias moléculas de  $N_2$ , com valores muito próximos para ambas as misturas. A produção é realizada pelas principais reações do nó A, onde (P80) apresenta uma taxa maior para a mistura de 5%. O  $O_2$  apresenta comportamento semelhante, com um valor médio de  $1.18 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $1.32 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  para a de 2,5%. As reações responsáveis pelo seu consumo são (P140), com uma taxa superior para a mistura de 2,5%, assim como identificado no nó A, e (P908), com uma taxa maior para a mistura de 5%. Sua produção pode ser identificada pelas reações (P128) e (P136), com taxas maiores para a mistura de 2,5%. Essas reações demonstram o quão rápido é o retorno do  $O_2$ , já que seus estados vibracionais reagem facilmente para a regeneração da espécie. Por fim, destacamos sua produção pela reação (P909), com uma taxa elevada e prevalecendo em maior valor para a mistura de 5%.

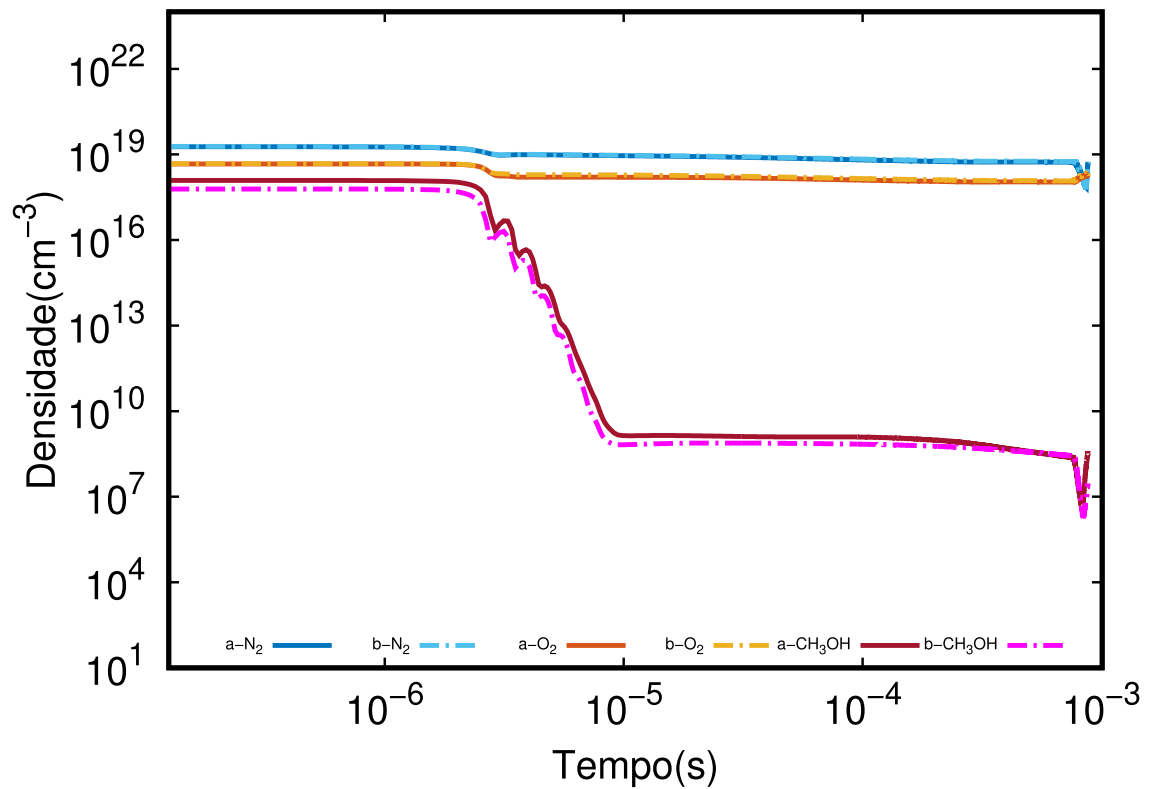


Figura 4.27: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%, para as espécies N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>OH

Para o  $\text{CH}_3\text{OH}$ , temos um valor médio de  $3.58 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $1.71 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para a de 2,5%. As reações já destacadas no nó A também estão presentes neste nó, com maior contribuição de (P746) e (P751), sendo as mais influentes no nó E, com taxas maiores do que no nó A. Além das reações já citadas, temos (P704), (P748) e (P745), onde apresentam taxas com aproximadamente uma ordem de grandeza maior para a mistura de 5%. As reações responsáveis pela produção são (P756), (P758) e (P760), sendo que as duas últimas produzem também a espécie CO, com uma diferença considerável na taxa, sendo maior para todas na mistura de 5%, uma vez que o retorno do  $\text{CH}_3\text{OH}$  depende das espécies produzidas a partir dele, como  $\text{CH}_2\text{OH}$  e  $\text{CH}_3\text{O}$ .

As reações (P751) e (P704) envolvem a transferência de cadeia entre o metanol e o radical OH e a abstração de H do metanol, e sua sensibilidade aumenta significativamente com o aumento do teor de  $\text{CH}_3\text{OH}$ , conforme relatado por Q. Wang *et al.* [84]. Pela Figura 4.29, nota-se que para o consumo, a reação (P751) performa melhor na mistura com 2,5% em ambos os nós, enquanto a reação (P704) segue a tendência identificada no trabalho citado. Esse fenômeno ocorre devido aos canais de metanol e à dissociação unimolecular, que são menos energéticos do que os do metano, resultando em uma taxa de dissociação mais rápida, relacionada à liberação intensa de calor e desidrogenação do  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Estas reações apresentam efeitos opostos na chama quase extinta e na velocidade da chama laminar. Destaca-se especialmente a decomposição do  $\text{CH}_2\text{OH}$ , evidenciada na reação (P704), que se revela como um fator significativo a ser considerado nos cálculos da chama quase extinta e da velocidade da chama laminar [85], com a densidade do metanol sendo o fator preponderante na efetividade desses parâmetros.

As densidades iniciais sofrem acréscimos não significativos, mas seus valores mínimos são atingidos em locais e momentos específicos, conforme identificado nas figuras que ilustram a evolução espacial nos tempos de  $1 \times 10^{-6} \text{ s}$  e  $4 \times 10^{-3} \text{ s}$  (Figura 4.28), com a temperatura apresentada na Figura 4.2. Para o  $\text{N}_2$ , a mistura de 5% atinge a mínima densidade de  $6.69 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  próximo ao centro (nó A), em  $2.60 \times 10^{-4} \text{ m}$ , no tempo  $1.00 \times 10^{-6} \text{ s}$ , com temperatura de  $1,28 \times 10^3 \text{ K}$ . Para a mistura de 2,5%, a densidade é de  $8.10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , no centro em  $1.00 \times 10^{-5} \text{ m}$ , no tempo  $1.00 \times 10^{-6} \text{ s}$ , com temperatura de  $1.24 \times 10^3 \text{ K}$ .

Para o  $\text{O}_2$ , não houve mudanças significativas entre as misturas, conforme evidenciado nas figuras que representam as densidades no perfil radial. Para a mistura de 5%, a densidade mínima é de  $3.15 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , no centro em  $1.00 \times 10^{-5} \text{ m}$ , no tempo  $3.10 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $5.32 \times 10^3 \text{ K}$ . Já para a mistura de 2,5%, a densidade mínima é de  $3.61 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , no centro em  $1.00 \times 10^{-5} \text{ m}$ , no tempo  $2,00 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $5,23 \times 10^3 \text{ K}$ .

Quanto ao  $\text{CH}_3\text{OH}$ , para a mistura de 5%, a densidade mínima é de  $7.05 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ , distante do centro (nó E), em  $5.56 \times 10^{-3} \text{ m}$ , no tempo  $2.80 \times 10^{-3} \text{ s}$ , com temperatura

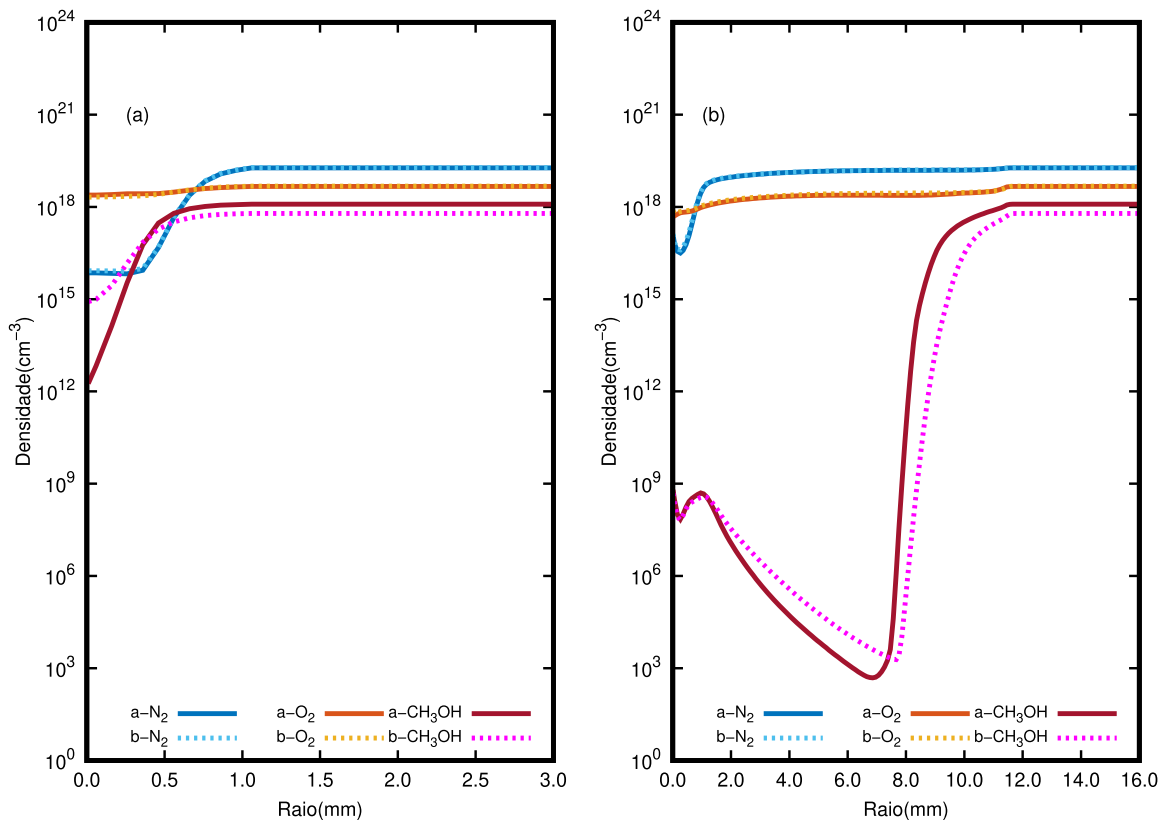


Figura 4.28: Perfil radial das concentrações das espécies CH<sub>3</sub>OH, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em (a) t = 10<sup>-6</sup> s e (b) t = 4.0 x 10<sup>-3</sup> s, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%

Tabela 4.11: Taxas das reações de produção nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies  $N_2$ ,  $O_2$  and  $CH_3OH$ 

reação	Nó A		Nó E	
	5%	2,5%	5%	2,5%
(P80) $N_2(v_1) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	$7.86 \times 10^{22}$	$1.09 \times 10^{23}$	$9.89 \times 10^{23}$	$9.26 \times 10^{23}$
(P112) $N_2(v_1) + O \rightarrow N_2 + O$	$7.15 \times 10^{23}$	$8.96 \times 10^{23}$	$2.56 \times 10^{22}$	$3.18 \times 10^{22}$
(P128) $O_2(v_1) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$			$1.20 \times 10^{24}$	$1.60 \times 10^{24}$
(P136) $O_2(v_1) + O \rightarrow O_2 + O$			$3.42 \times 10^{24}$	$4.85 \times 10^{24}$
(P264) $N(^2D) + NO \rightarrow N_2 + O$	$5.89 \times 10^{22}$	$7.89 \times 10^{22}$		
(P756) $CH_2OH + H \rightarrow CH_3OH$		$2.85 \times 10^{18}$	$9.50 \times 10^{19}$	$3.04 \times 10^{18}$
(P758) $CH_2OH + HCO \rightarrow CH_3OH + CO$			$5.70 \times 10^{19}$	$1.51 \times 10^{18}$
(P760) $CH_3O + HCO \rightarrow CH_3OH + CO$			$1.09 \times 10^{19}$	$3.23 \times 10^{17}$
(P909) $OH + O \rightarrow O_2 + H + 0.712eV$			$2.93 \times 10^{24}$	$2.45 \times 10^{24}$
$OH + H + H_2CO \rightarrow O + CH_3OH$	$3.28 \times 10^{19}$	$8.37 \times 10^{18}$		

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

de  $1.96 \times 10^3 K$ . Para a mistura de 2,5%, a densidade mínima é de  $9.97 \times 10^3 cm^{-3}$ , distante do centro (nó E), em  $5.56 \times 10^{-3} m$ , no tempo  $2.20 \times 10^{-3} s$ , com temperatura de  $1.97 \times 10^3 K$ . A maior discrepância é observada no tempo em que esses mínimos são alcançados, sendo mais lento para a mistura de 5%, porém, para os demais resultados, os valores são muito próximos.

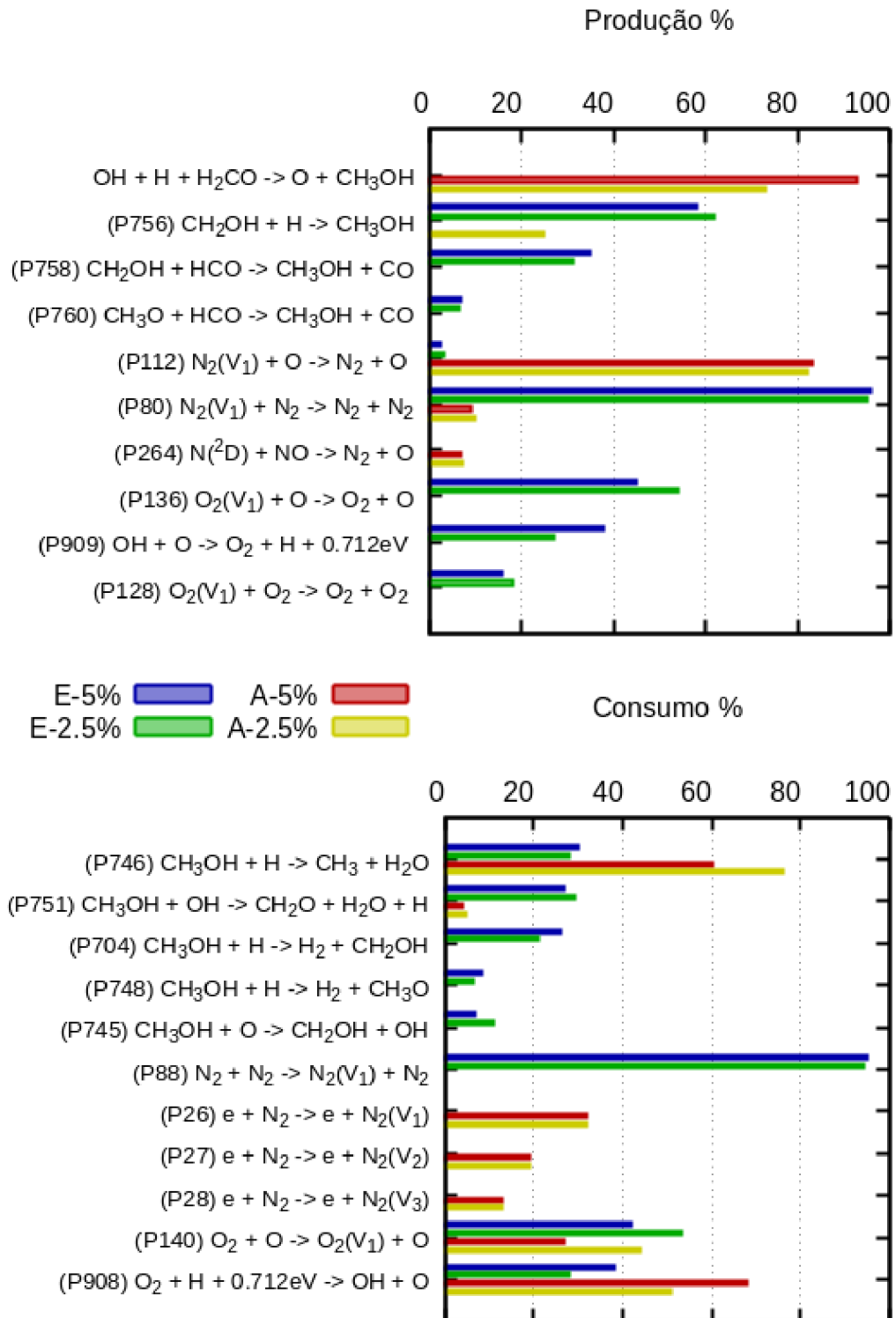


Figura 4.29: Histograma produção / consumo para as espécies CH<sub>3</sub>OH, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, nos nós A e E de acordo com as misturas a 2,5% e 5%



Tabela 4.12: Taxas das reações de consumo nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>OH

reação	Nó A		Nó E	
	5%	2,5%	5%	2,5%
(P26) $e + N_2 \rightarrow e + N_2(v_1)$	$2.73 \times 10^{23}$	$3.46 \times 10^{23}$		
(P27) $e + N_2 \rightarrow e + N_2(v_2)$	$1.64 \times 10^{23}$	$2.08 \times 10^{23}$		
(P28) $e + N_2 \rightarrow e + N_2(v_3)$	$1.12 \times 10^{23}$	$1.42 \times 10^{23}$		
(P88) $N_2 + N_2 \rightarrow N_2(v_1) + N_2$			$5.80 \times 10^{23}$	$5.19 \times 10^{23}$
(P140) $O_2 + O \rightarrow O_2(v_1) + O$	$1.43 \times 10^{22}$	$7.12 \times 10^{21}$	$3.52 \times 10^{24}$	$4.95 \times 10^{24}$
(P745) $CH_3OH + O \rightarrow CH_2OH + OH$			$1.51 \times 10^{22}$	$4.97 \times 10^{20}$
(P746) $CH_3OH + H \rightarrow CH_3 + H_2O$	$5.42 \times 10^{19}$	$1.70 \times 10^{20}$	$6.84 \times 10^{22}$	$1.24 \times 10^{21}$
(P748) $CH_3OH + H \rightarrow H_2 + CH_3O$			$1.86 \times 10^{22}$	$2.89 \times 10^{20}$
(P704) $CH_3OH + H \rightarrow H_2 + CH_2OH$			$5.92 \times 10^{22}$	$9.40 \times 10^{20}$
(P751) $CH_3OH + OH \rightarrow CH_2O + H_2O + H$	$3.80 \times 10^{18}$	$1.09 \times 10^{19}$	$6.12 \times 10^{22}$	$1.30 \times 10^{21}$
(P908) $O_2 + H + 0.712eV \rightarrow OH + O$	$5.69 \times 10^{21}$	$8.37 \times 10^{21}$	$3.20 \times 10^{24}$	$2.62 \times 10^{24}$

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

Representamos a evolução da densidade das espécies N, O e O<sub>3</sub> no nó A pela Figura 4.30, que inclui os resultados para 0D e 2D. A espécie N apresenta valores próximos para ambas as simulações, com uma densidade média ao longo do tempo neste nó de  $2.04 \times 10^{14} cm^{-3}$  para a mistura de 5% e  $2.16 \times 10^{14} cm^{-3}$  para a de 2,5%. A produção no intervalo de estudo é determinada pelas equações encontradas na Figura 4.33 e tabela 4.13, sendo as principais reações (P263), seguidas de  $2O + 2NH \rightarrow OH + NO + N + H$ , obtidas pela combinação das reações (P990), (P1039) e (P1048). As reações apresentadas são identificadas apenas para a mistura de 5%, enquanto para a de 2,5%, ao longo do tempo, podemos destacar as reações (P299), (P263) e (P322), com estas últimas influentes na produção em nós mais afastados. As equações para o consumo no intervalo e espaço não são identificadas para a mistura de 5%, apenas para a de 2,5%, onde é destacada a reação  $N + 1.779eV \rightarrow N(^2D)$ , formada pelas reações (P163) e (P346). Percebe-se que, para a geração do nitrogênio atômico, é necessário consumir uma quantidade considerável de N(<sup>2</sup>D) (vide ANEXO B), o qual é obtido da absorção de energia e seção de choque envolvendo o N<sub>2</sub>, fenômeno mais pronunciado na mistura de 2,5%.

Em seguida, temos a espécie oxigênio atômico (O), apresentando no nó A uma densidade média de  $5.20 \times 10^{18} cm^{-3}$  para a mistura de 5% e  $5.46 \times 10^{18} cm^{-3}$  para a de 2,5%, com as reações mais relevantes para sua produção,  $O_2(v_1) + H + 0.712eV \rightarrow OH + O$ , oriundas da combinação entre as reações (P136) e (P908); produzido também pela reação (P292), ambas com taxa maior para a mistura de 2,5%. Tais reações dependem dos estados vibracionais do O<sub>2</sub>, sendo comprometidas pela seção de choque de excitação, que, no caso, beneficia mais a excitação do N<sub>2</sub> e a menor densidade de metanol. O consumo, conforme representado na Figura 4.33 e na tabela 4.14, é dado por  $O + OH \rightarrow O_2(v_1) + H + 0.712eV$ , vinda da combinação das equações (P140) e (P909),

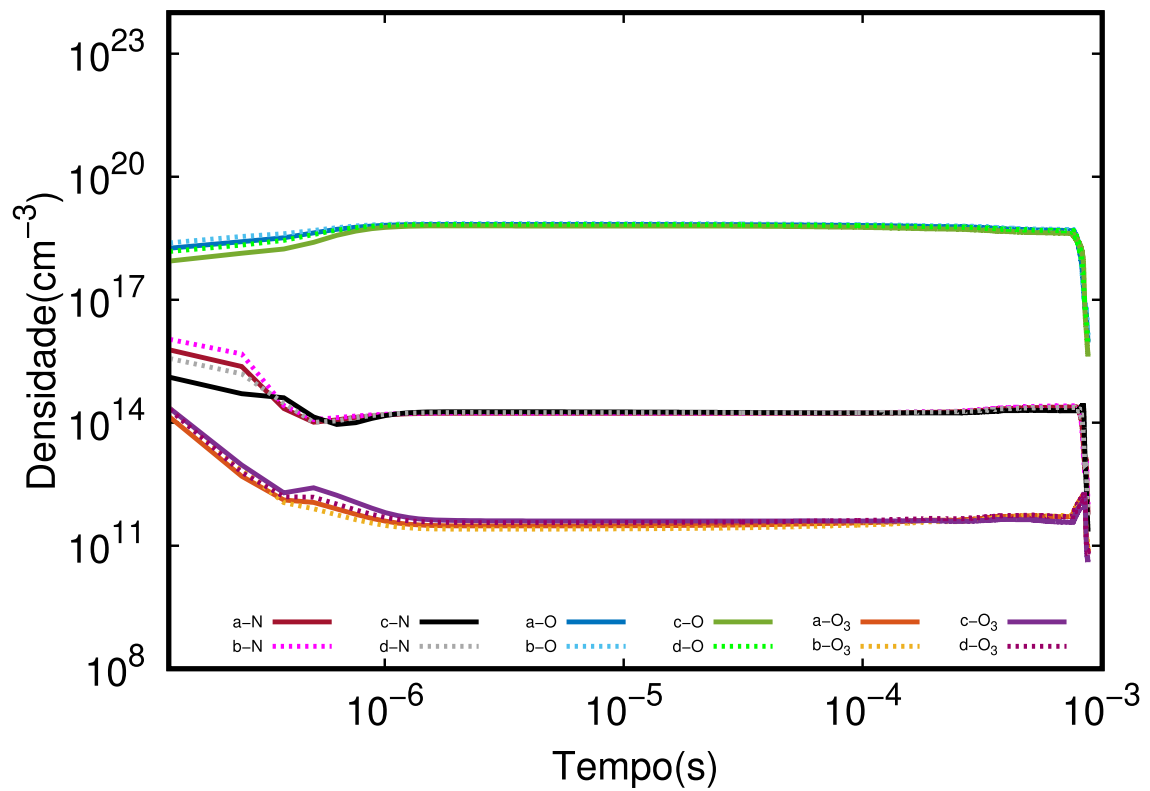


Figura 4.30: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies N, O e  $\text{O}_3$

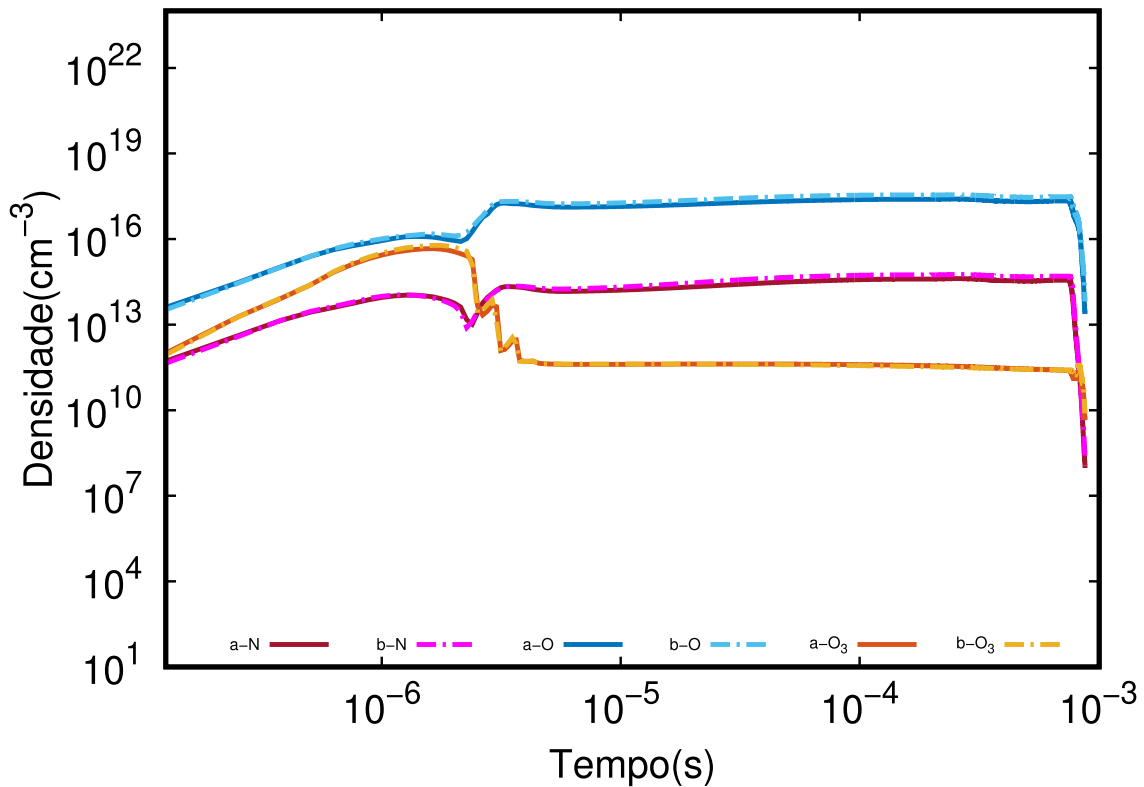


Figura 4.31: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%, para as espécies N, O e O<sub>3</sub>

e a reação (P71), que tem como produto o oxigênio singleto O(<sup>1</sup>D) (vide ANEXO B), com suas taxas maiores para a mistura de 2,5%, e, por fim, a reação (P914), com sua taxa destacada na mistura de 5%. Sua produção e consumo estão ligados aos mesmos critérios para o nitrogênio atômico, onde uma mistura menor facilita o aparecimento dessas espécies, já que são provenientes de reações onde os estados excitados e energias oriundas da descarga interagindo com as espécies iniciais podem formar tais estados e mantê-los mais estáveis.

Para a espécie O<sub>3</sub>, temos um valor médio de  $5.54 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $5.51 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  para a de 2,5%. No intervalo em análise, não foi possível detectar as equações de produção neste nó, assim como na seção anterior, mas ao longo do tempo, a reação (P1014) se destaca. As equações de consumo,  $\text{O}_3 + 1.122\text{eV} + \text{H} + 0.712\text{eV} \rightarrow 2\text{O} + \text{OH}$ , oriundas da combinação das equações (P365) e (P908), e  $\text{O}_3 + 1.122\text{eV} \rightarrow \text{O}_2(v_1) + \text{O}$ , provenientes da combinação (P140) e (P365), ambas com taxas maiores para a mistura de 2,5%, não são as únicas reações, e suas contribuições para o consumo não são iguais à mistura de 5%.

A espécie N no nó E, conforme ilustrado na Figura 4.31, onde consideramos apenas a simulação 2D, apresenta um valor médio de  $3.28 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $4.62 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  para a de 2,5%. Sua produção ocorre principalmente pelas reações (P323), (P322) e (P1022), com taxas muito próximas, sendo predominante a taxa

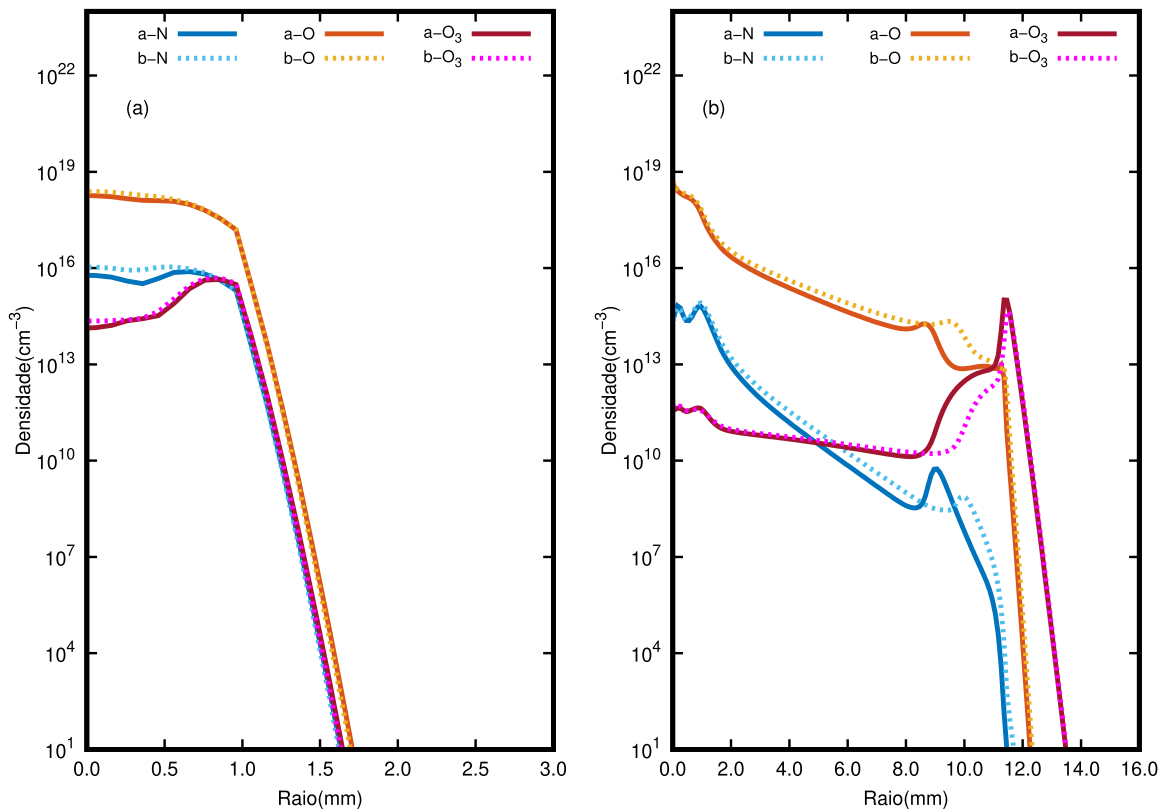


Figura 4.32: Perfil radial das concentrações das espécies N, O e O<sub>3</sub>, em (a)  $t = 10^{-6}$  s e (b)  $t = 4.0 \times 10^{-3}$  s, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%

referente à mistura de 5%. Nota-se que sua produção é derivada de espécies presentes no ar seco, de modo que as densidades da mistura não interferem de forma considerável, especialmente nas duas primeiras reações. Na última reação, a taxa é quase duas vezes maior, pois envolve a espécie de hidrogênio atômico, a qual é produzida em conformidade com a mistura de metanol. O consumo dessa espécie, conforme indicado na Figura 4.33 e na tabela 4.13, é destacado pelas reações (P1023) e (P316), com taxas maiores para a mistura de 5%, e pela reação (P317), com taxa maior para a mistura de 2,5%. A densidade máxima registrada foi de  $1.98 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , localizada no espaço  $1.00 \times 10^{-5} \text{ m}$  e  $1.00 \times 10^{-6} \text{ s}$ , com temperatura de  $9.40 \times 10^2 \text{ K}$  para a mistura de 5%, enquanto para a mistura de 2,5%, temos  $1.08 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  de densidade, no espaço  $5.60 \times 10^{-4} \text{ m}$  e  $1.00 \times 10^{-6} \text{ s}$ , com temperatura de  $4.68 \times 10^2 \text{ K}$ . Observa-se a influência da mistura nos resultados apresentados, com a mistura de 5% levando a espécie a atingir seu máximo no centro da descarga e com temperaturas mais elevadas.

O valor médio do oxigênio atômico (O) é de aproximadamente  $2.07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $2.93 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para a de 2,5%, sendo sua produção quase totalmente derivada das seguintes reações: (P908), com taxa maior para 2,5%; (P911) e (P915), com taxas maiores para 5%. O consumo é determinado por (P909), com taxa maior para 2,5%, (P910) e (P914), com taxas maiores para o parâmetro de 5%. A densidade máxima encontrada foi de  $7.15 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  no espaço  $1.00 \times 10^{-5} \text{ m}$  e  $2.80 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $5.32 \times 10^3 \text{ K}$ , para a mistura de 5%. Já para a mistura de 2,5%, temos  $7.17 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  de densidade, no espaço  $1.00 \times 10^{-5} \text{ m}$  e  $2.00 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $4.23 \times 10^2 \text{ K}$ .

Quanto ao  $\text{O}_3$ , suas densidades médias são de  $7.46 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $9.37 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  para a de 2,5%. As seguintes equações são responsáveis pela produção: (P400) e (P401), com taxas maiores para 2,5%, e (P1014), sendo mais relevante na mistura de 5%. O consumo é dado por (P362), (P365) e (P288), com taxas maiores para a mistura de 2,5%. A densidade máxima foi de  $5.01 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  no espaço  $1.06 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $8.00 \times 10^{-6} \text{ s}$ , com temperatura de  $3.19 \times 10^2 \text{ K}$  para a mistura de 5%, e  $8.27 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , no mesmo tempo e espaço, mas com temperatura de  $3.59 \times 10^2 \text{ K}$ , para a mistura de 2,5%. Para estas e as espécies anteriores, é possível notar o perfil na Figura 4.32.

Fica claro que a produção dessas espécies é favorecida por uma menor densidade na mistura de metanol. No caso da espécie N, as densidades médias são semelhantes entre as simulações 0D e 2D. O consumo de N é mais bem definido na mistura de 2,5%, indicando uma interação mais intensa com as espécies presentes nessa mistura. A presença de hidrogênio atômico tem um impacto significativo na taxa de produção. Quanto ao oxigênio atômico (O), suas densidades médias são consideravelmente maiores em comparação com N e mostram variações entre as misturas. As reações de produção e consumo de O dependem dos estados vibracionais do  $\text{O}_2$ , com taxas afetadas pelas características das misturas. O ozônio ( $\text{O}_3$ ) possui densidades muito menores em com-

Tabela 4.13: Taxas das reações de produção nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies N, O e O<sub>3</sub>

reação	Nó A		Nó E	
	5%	2,5%	5%	2,5%
(P263) N( <sup>2</sup> D) + O → N + O( <sup>1</sup> D)	4.59 × 10 <sup>20</sup>			
2O + 2NH → OH + NO + N + H	3.10 × 10 <sup>20</sup>			
(P323) O + NO + 1.372eV → N + O <sub>2</sub>			1.89 × 10 <sup>22</sup>	1.84 × 10 <sup>22</sup>
(P322) O + N <sub>2</sub> + 3.258eV → N + NO			1.29 × 10 <sup>22</sup>	1.24 × 10 <sup>22</sup>
(P1022) NO + H → N + OH			3.28 × 10 <sup>21</sup>	1.87 × 10 <sup>21</sup>
O <sub>2</sub> (v <sub>1</sub> ) + H + 0.712eV → OH + O	1.65 × 10 <sup>25</sup>	1.74 × 10 <sup>25</sup>		
(P292) O( <sup>1</sup> D) + O → O + O	5.04 × 10 <sup>24</sup>	6.93 × 10 <sup>24</sup>		
(P908) O <sub>2</sub> + H + 0.712eV → OH + O			3.19 × 10 <sup>24</sup>	2.62 × 10 <sup>24</sup>
(P915) OH + OH → H <sub>2</sub> O + O + 0.699eV		7.94 × 10 <sup>23</sup>	1.80 × 10 <sup>24</sup>	8.92 × 10 <sup>23</sup>
(P911) OH + H → H <sub>2</sub> + O			6.19 × 10 <sup>23</sup>	2.93 × 10 <sup>23</sup>
(P400) O + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> → O <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> + 1.122eV			1.77 × 10 <sup>20</sup>	2.25 × 10 <sup>20</sup>
(P1014) OH + O <sub>2</sub> → O <sub>3</sub> + H			1.29 × 10 <sup>20</sup>	8.38 × 10 <sup>19</sup>
(P401) O + O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → O <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> + 1.122eV			6.90 × 10 <sup>19</sup>	8.94 × 10 <sup>19</sup>

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

paração com N e O, e sua produção e consumo são influenciados pelas características específicas das misturas, com destaque para reações específicas em cada uma delas.

Daremos ênfase às espécies NO<sub>x</sub>, onde x = 1, 2 e 3. Para a espécie NO no nó A (Figura 4.34), a densidade média ao longo do tempo é de  $7,63 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $8,09 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%. A produção no intervalo de estudo é determinada pelas reações encontradas na Figura 4.37 e na Tabela 4.15. A reação  $1.779\text{eV} + \text{NH} + \text{NH} + 2\text{O} \rightarrow \text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{OH} + \text{NO} + \text{H}$  é formada pela combinação das reações (P163), (P346), (P990), (P1039) e (P1048), com taxas maiores para a mistura de 5%;  $\text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H} + 0.712\text{eV}$  é obtida pela combinação das reações (P264) e (P909);  $3.258\text{eV} + 1.779\text{eV} + \text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}(\text{}^2\text{D})$  é formada pela combinação (P163), (P322) e (P346), e a reação  $\text{O}_2(\text{v}_1) + \text{N}(\text{}^2\text{D}) \rightarrow \text{O} + \text{NO}$  é obtida da combinação (P136) e (P264), todas estas com taxas maiores para a mistura 2,5%.

Quanto ao consumo (Figura 4.37 e Tabela 4.16), são destacadas as seguintes reações:  $\text{NO} + \text{H} + 3.863\text{eV} \rightarrow \text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{OH}$ , oriunda da combinação das reações (P163), (P323), (P346) e (P908), e também a reação  $\text{O}(\text{}^1\text{D}) + \text{NO} + \text{H} + 2.491\text{eV} \rightarrow \text{N}(\text{}^2\text{D}) + \text{OH} + \text{O}$ , obtida pela combinação das reações (P163), (P299), (P346) e (P908), sendo que as reações destacadas possuem taxas maiores para a mistura de 2,5%. Finalizando, temos a reação (P265) que possui uma taxa maior para a mistura de 2,5%.

O comportamento do NO<sub>2</sub> é caracterizado por uma densidade média de  $4,59 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $4,10 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  para a de 2,5%. Neste nó, não é possível identificar as reações responsáveis pela produção devido às taxas estarem muito baixas, porém as reações (P1027) e (P999) são consideradas na produção ao longo do tempo de descarga. Quanto ao consumo, é representado pela reação (P1025)

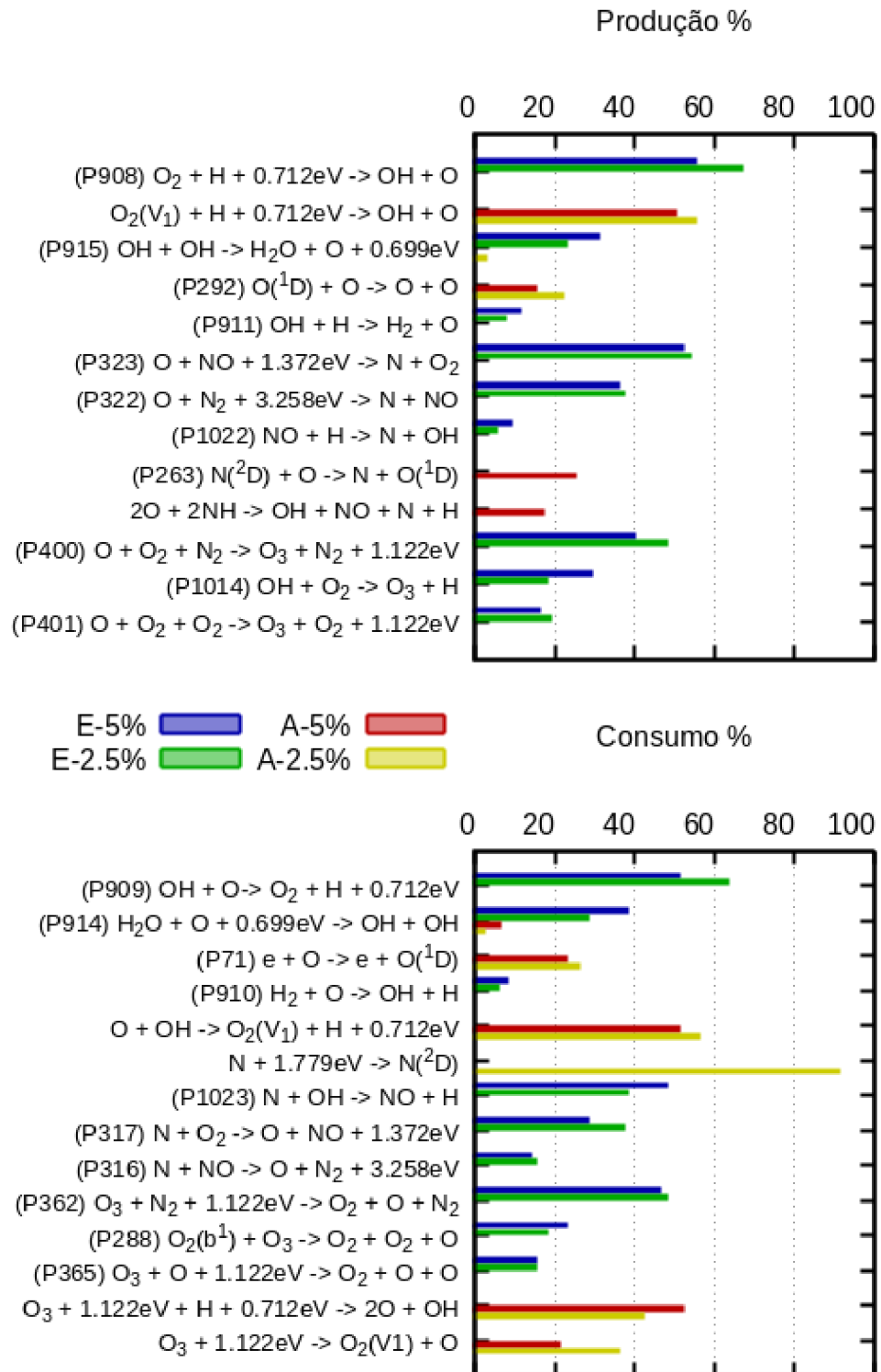


Figura 4.33: Histograma produção / consumo para as espécies N, O e O<sub>3</sub>, nos nós A e E de acordo com as misturas a 2,5% e 5%

Tabela 4.14: Taxas das reações de consumo nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies N, O e O<sub>3</sub>

reação	Nó A		Nó E	
	5%	2,5%	5%	2,5%
(P1023) $N + OH \rightarrow NO + H$			$1.54 \times 10^{22}$	$1.14 \times 10^{22}$
(P317) $N + O_2 \rightarrow O + NO + 1.372eV$			$8.86 \times 10^{21}$	$1.10 \times 10^{22}$
(P316) $N + NO \rightarrow O + N_2 + 3.258eV$			$4.35 \times 10^{21}$	$4.33 \times 10^{21}$
(P914) $H_2O + O + 0.699eV \rightarrow OH + OH$	$2.08 \times 10^{24}$	$6.83 \times 10^{23}$	$2.17 \times 10^{24}$	$1.09 \times 10^{24}$
(P71) $e + O \rightarrow e + O(^1D)$	$7.50 \times 10^{24}$	$8.35 \times 10^{24}$		
$O + OH \rightarrow O_2(v_1) + H + 0.712eV$	$1.67 \times 10^{25}$	$1.77 \times 10^{25}$		
$N + 1.779eV \rightarrow N(^2D)$		$9.36 \times 10^{18}$		
(P909) $OH + O \rightarrow O_2 + H + 0.712eV$			$2.93 \times 10^{24}$	$2.45 \times 10^{24}$
(P910) $H_2 + O \rightarrow OH + H$			$4.51 \times 10^{23}$	$2.17 \times 10^{23}$
$O_3 + 1.122eV + H + 0.712eV \rightarrow 2O + OH$	$8.33 \times 10^{17}$	$2.21 \times 10^{18}$		
$O_3 + 1.122eV \rightarrow O_2(v_1) + O$	$3.32 \times 10^{17}$	$1.89 \times 10^{18}$		
(P362) $O_3 + N_2 + 1.122eV \rightarrow O_2 + O + N_2$			$3.50 \times 10^{20}$	$4.74 \times 10^{20}$
(P288) $O_2(b^1) + O_3 \rightarrow 2O_2 + O$			$1.77 \times 10^{20}$	$1.80 \times 10^{20}$
(P365) $O_3 + O + 1.122eV \rightarrow O_2 + 2O$			$1.13 \times 10^{20}$	$1.45 \times 10^{20}$

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

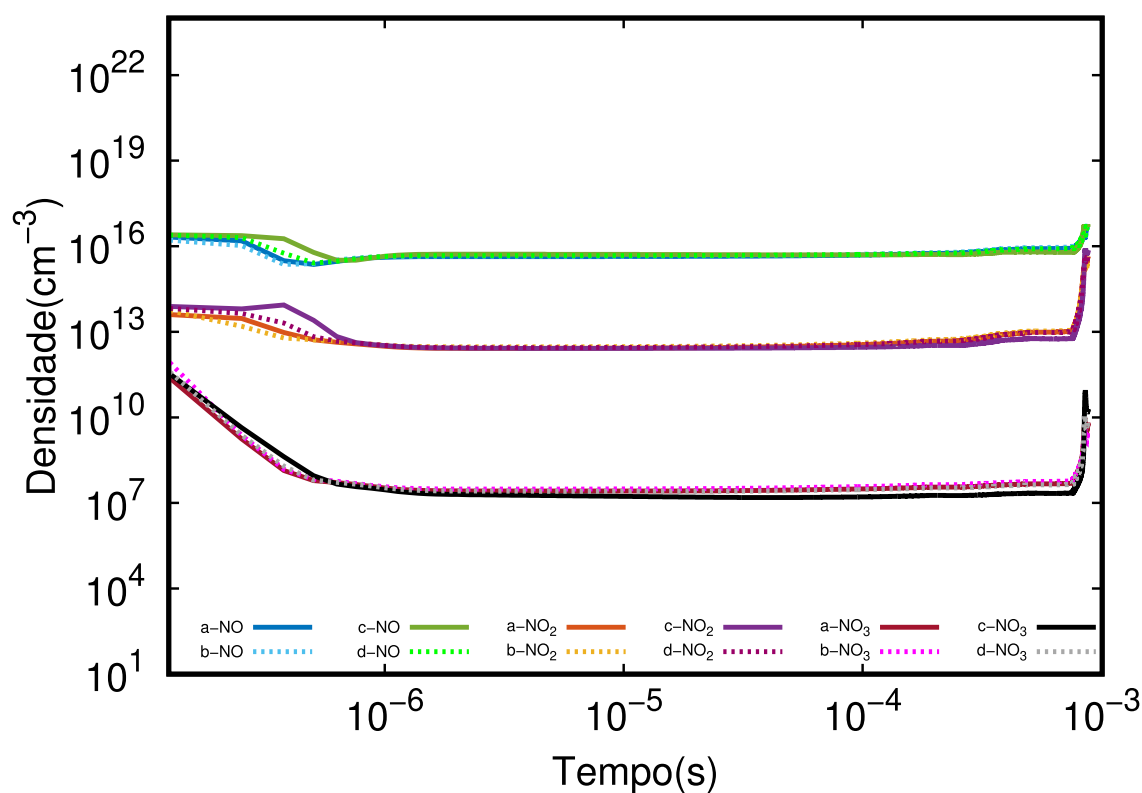


Figura 4.34: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>.



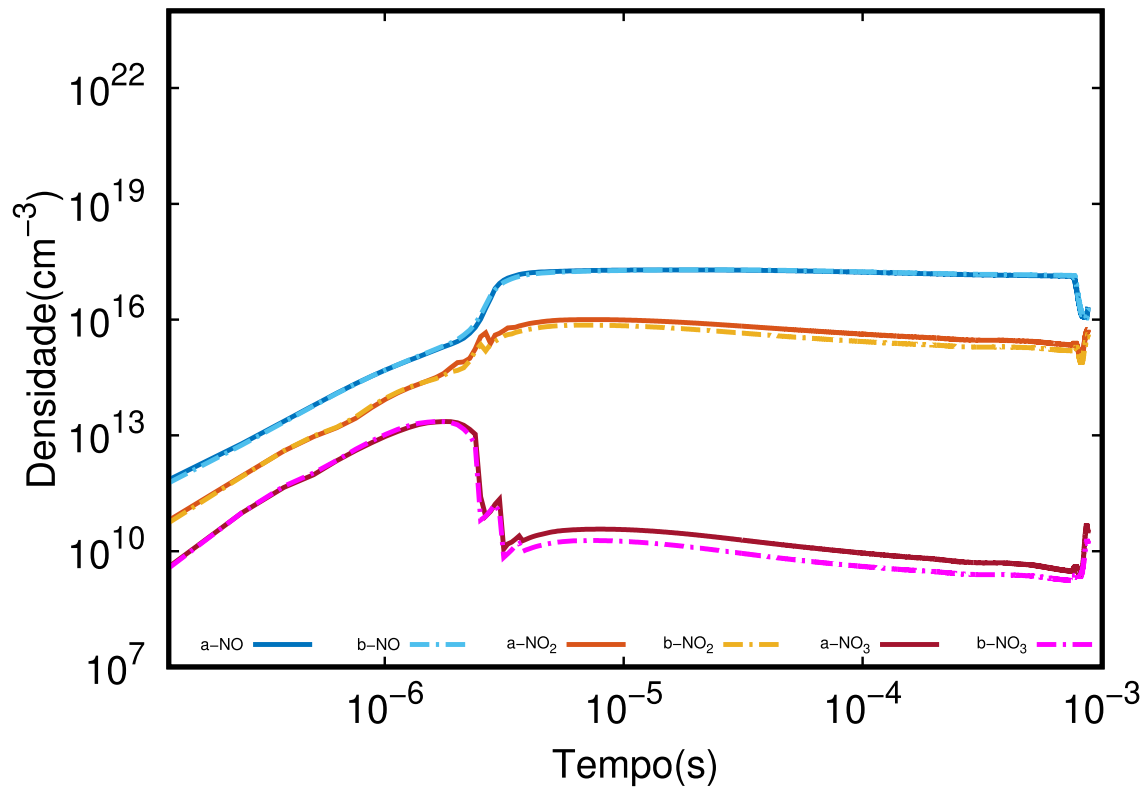


Figura 4.35: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%, para as espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>

com taxa maior para a mistura de 2,5%.

O NO<sub>3</sub> apresenta uma densidade média de  $1,57 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 10% e  $2,28 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  para a de 40%. Neste nó, não é possível identificar as reações responsáveis pela produção e consumo devido às taxas estarem muito baixas. Ao longo do tempo de descarga, nota-se a influência das reações (P649) e (P412) na produção, e para o consumo, as reações (P383) e (P378).

No nó E, conforme ilustrado na Figura 4.35, a densidade média da espécie NO fica em torno de  $1,38 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $1,43 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%. Sua produção, conforme mostrado na Figura 4.35 e na Tabela 4.15, é principalmente derivada das reações (P1025), (P370) e (P327), todas com taxas maiores para a mistura de 5% no tempo selecionado. O consumo, conforme representado na Figura 4.35 e na Tabela 4.16, é definido por (P995), (P1024),  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{OH}$ , originada da combinação das reações (P953) e (P1027), e por último a reação (P265), esta possui taxas inferiores, mas sua presença em ambos os nós mostra a influência do estado excitado do nitrogênio atômico, todas as reações possuem taxas maiores para a mistura 5%.

O NO<sub>2</sub> possui uma densidade média de  $3,10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $2,10 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para a de 2,5%. Sua produção é principalmente resultante das reações (P999),  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + 2\text{OH}$ , que é o resultado da combinação das reações

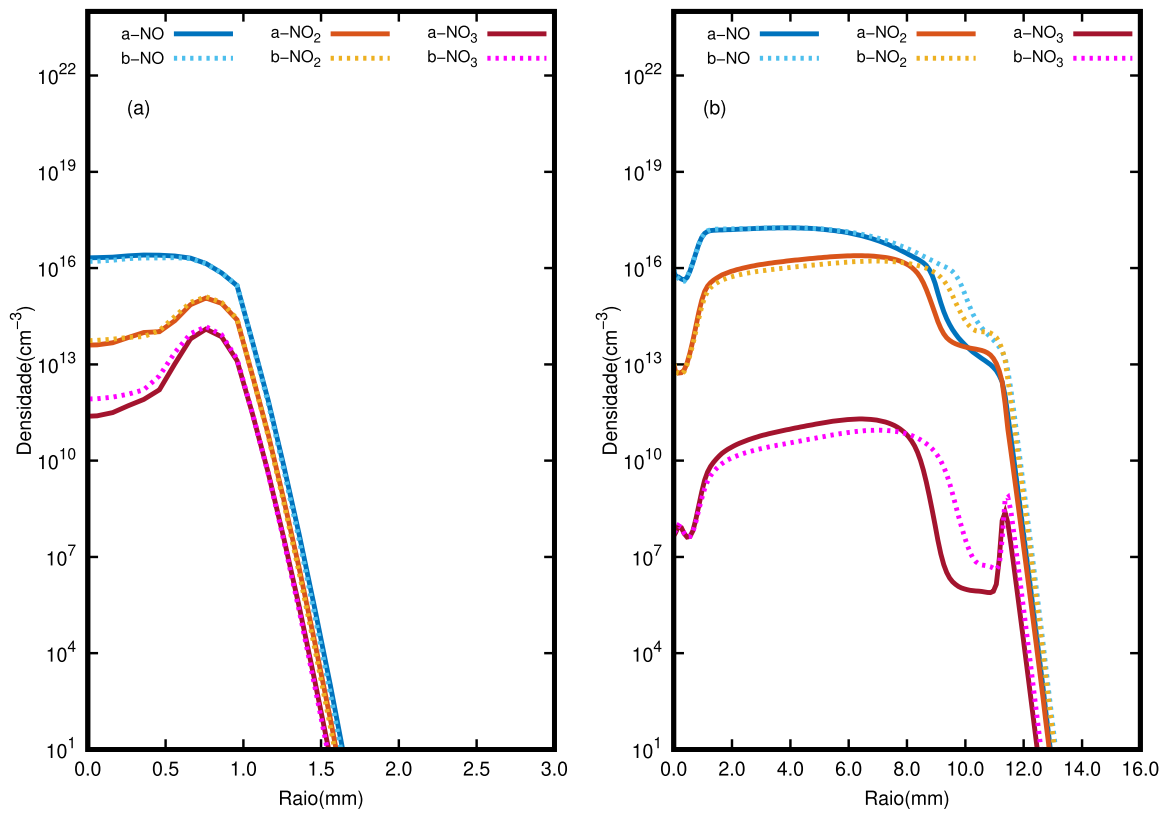


Figura 4.36: Perfil radial das concentrações das espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>, em (a)  $t = 10^{-6}$  s e (b)  $t = 4.0 \times 10^{-3}$  s, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%

(P953) e (P1027), e também pela reação (P1024). O consumo é definido por (P1025), que também contribui significativamente para o consumo no centro da descarga, (P370) e por último a reação (P327), todas com taxas maiores para a mistura de 5%.

Para o  $\text{NO}_3$ , a densidade média é de  $3,98 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $3,55 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  para a de 2,5%. Sua produção é predominantemente resultante das reações (P340) com taxa maior para a mistura de 5% e (P409) com taxa maior para a mistura de 2,5%. O consumo é definido por (P379), (P383) e por último a reação (P374), estas apresentando uma maior taxa para a mistura de 5%.

O perfil radial da densidade pode ser observado na Figura 4.36. A espécie NO atinge uma densidade máxima de  $1,94 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% no ponto localizado a  $1,36 \times 10^{-3} \text{ m}$  e no tempo  $4,00 \times 10^{-4} \text{ s}$  após o início da descarga, com temperatura de  $3,12 \times 10^3 \text{ K}$ , para a mistura de 2,5% temos  $1,98 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , no mesmo ponto e tempo, com temperatura de  $3,10 \times 10^3 \text{ K}$ .

A espécie  $\text{NO}_2$  atinge seu máximo de densidade,  $2,44 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , a uma distância de  $4,36 \times 10^{-3} \text{ m}$  e tempo de  $1,60 \times 10^{-3} \text{ s}$  após o início da descarga, com temperatura de  $2,04 \times 10^3 \text{ K}$  para a mistura de 5%, já para a mistura de 2,5% temos a densidade máxima de  $1,79 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , a uma distância de  $4,16 \times 10^{-3} \text{ m}$  e tempo de  $1,40 \times 10^{-3} \text{ s}$ , com a temperatura em  $2,09 \times 10^3 \text{ K}$ .

O comportamento das espécies de óxido de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) nos nós A e E revela uma dinâmica complexa de produção e consumo durante a descarga de plasma. No nó A, a produção de NO é predominantemente influenciada pela formação de  $\text{N}(^2\text{D})$ , uma espécie crucial originada da excitação dissociativa do  $\text{N}_2$ . Esta espécie reage com OH e O, gerando NO, especialmente com taxas mais elevadas para a mistura de 5%. Por outro lado, a reação de consumo mais significativa de NO é a sua combinação com H e  $3.863\text{eV}$  para formar  $\text{N}(^2\text{D})$  e OH, com taxas mais altas para a mistura de 2,5%. Em relação ao  $\text{NO}_2$ , as taxas de produção são relativamente baixas, porém, as reações envolvendo OH e  $\text{HNO}_2$  são consideradas importantes, especialmente para a mistura de 2,5%. No entanto, as taxas de produção e consumo de  $\text{NO}_3$  são tão baixas que não podem ser claramente identificadas devido às taxas extremamente baixas das reações envolvidas.

No nó E, a produção de NO é predominantemente influenciada pela reação de  $\text{NO}_2$  com H, especialmente com taxas mais elevadas para a mistura de 5%. Por outro lado, o consumo de NO é mediado principalmente por reações com OH e O, novamente com taxas mais altas para a mistura de 2,5%. Quanto ao  $\text{NO}_2$ , as principais reações de produção envolvem OH e NO, destacando-se para a mistura de 5%. Já o consumo de  $\text{NO}_2$  é principalmente mediado por reações com NO e OH, com taxas mais altas para a mistura de 2,5%. Novamente, as taxas de produção e consumo de  $\text{NO}_3$  são tão baixas que não podem ser claramente identificadas.

Vamos ressaltar aqui a contribuição das espécies  $\text{H}_2\text{O}$ , OH e H. No nó A, o comportamento delas pode ser observado na Figura 4.38. Para a espécie  $\text{H}_2\text{O}$ , temos uma

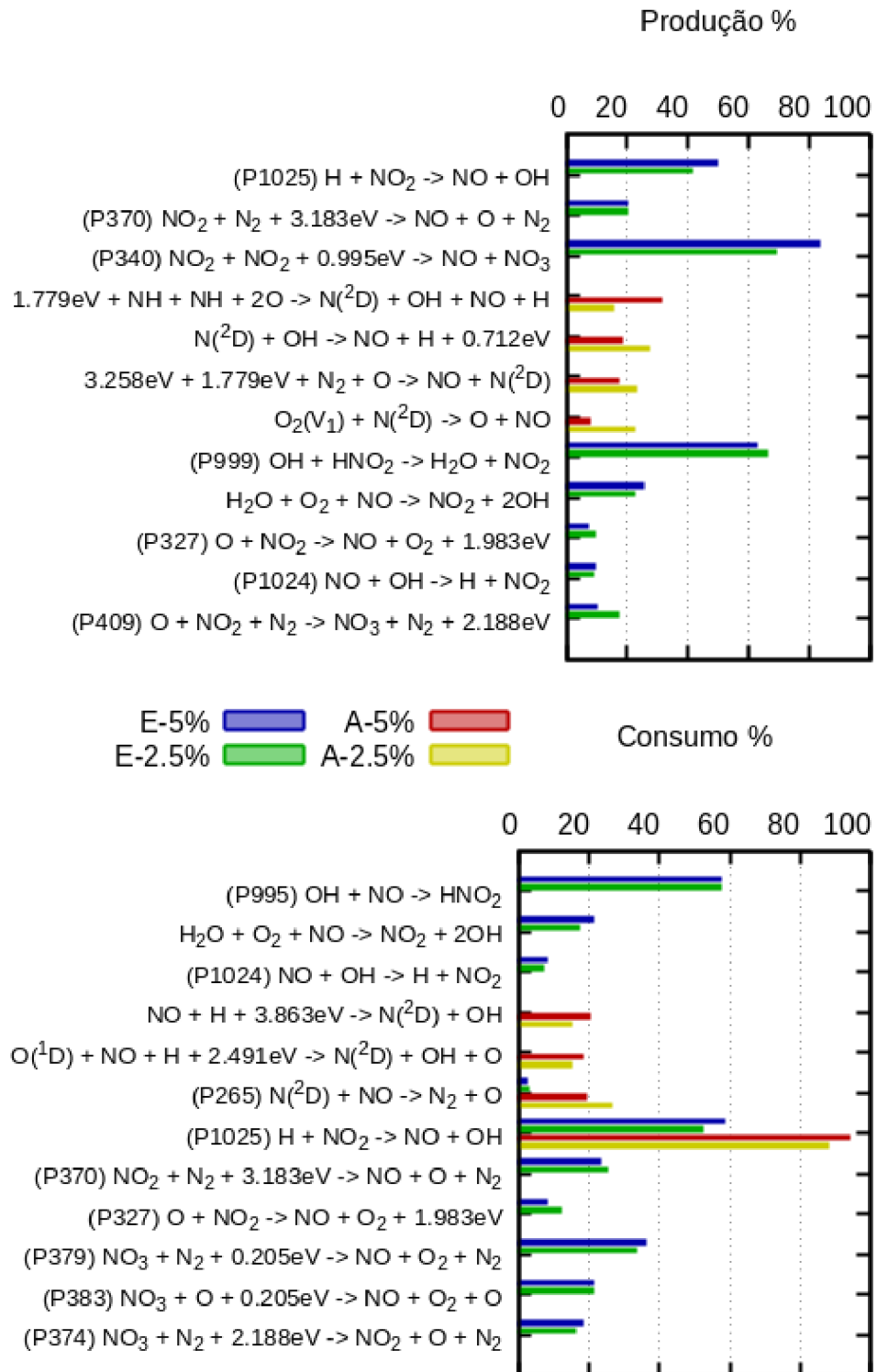


Figura 4.37: Histograma produção / consumo para as espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>, nos nós A e E de acordo com as misturas a 2,5% e 5%

Tabela 4.15: Taxas das reações de produção nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>

reação	Nó A		Nó E	
	5%	2,5%	5%	2,5%
1.779eV + NH + NH + 2O → N( <sup>2</sup> D) + OH + NO + H	$9.35 \times 10^{22}$	$4.47 \times 10^{22}$		
N( <sup>2</sup> D) + OH → NO + H + 0.712eV	$5.57 \times 10^{22}$	$8.19 \times 10^{22}$		
3.258eV + 1.779eV + N <sub>2</sub> + O → NO + N( <sup>2</sup> D)	$5.18 \times 10^{22}$	$6.99 \times 10^{22}$		
O <sub>2</sub> (v <sub>1</sub> ) + N( <sup>2</sup> D) → O + NO	$2.19 \times 10^{22}$	$6.82 \times 10^{22}$		
(P1025) H + NO <sub>2</sub> → NO + OH + O			$1.75 \times 10^{23}$	$9.09 \times 10^{22}$
(P370) NO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + 3.183eV → NO + O + N <sub>2</sub>			$7.08 \times 10^{22}$	$4.33 \times 10^{22}$
(P327) O + NO <sub>2</sub> → NO + O <sub>2</sub> + 1.983eV			$2.37 \times 10^{22}$	$2.06 \times 10^{22}$
(P999) OH + HNO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub>			$1.45 \times 10^{23}$	$9.37 \times 10^{22}$
H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + 2OH			$5.89 \times 10^{22}$	$4.27 \times 10^{22}$
(P1024) NO + OH → H + NO <sub>2</sub>			$2.07 \times 10^{22}$	$1.22 \times 10^{22}$
(P340) NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> + 0.995eV → NO + NO <sub>3</sub>			$8.26 \times 10^{19}$	$3.83 \times 10^{19}$
(P409) O + NO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> → NO <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> + 2.188eV			$9.53 \times 10^{18}$	$9.55 \times 10^{18}$

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

Tabela 4.16: Taxas das reações de consumo nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub>

reação	Nó A		Nó E	
	5%	2,5%	5%	2,5%
NO + H + 3.863eV → N( <sup>2</sup> D) + OH	$6.12 \times 10^{22}$	$4.50 \times 10^{22}$		
O( <sup>1</sup> D) + NO + H + 2.491eV → N( <sup>2</sup> D) + OH + O	$5.48 \times 10^{22}$	$4.73 \times 10^{22}$		
(P327) O + NO <sub>2</sub> → NO + O <sub>2</sub> + 1.983eV			$2.37 \times 10^{22}$	$2.06 \times 10^{22}$
(P265) N( <sup>2</sup> D) + NO → N <sub>2</sub> + O	$5.84 \times 10^{22}$	$7.89 \times 10^{22}$	$5.09 \times 10^{21}$	$4.35 \times 10^{21}$
(P995) OH + NO → HNO <sub>2</sub>			$1.56 \times 10^{23}$	$1.02 \times 10^{23}$
H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + 2OH			$5.89 \times 10^{22}$	$3.07 \times 10^{22}$
(P1024) NO + OH → H + NO <sub>2</sub>			$2.07 \times 10^{22}$	$1.22 \times 10^{22}$
(P1025) H + NO <sub>2</sub> → NO + OH	$4.69 \times 10^{17}$	$1.93 \times 10^{18}$	$1.75 \times 10^{23}$	$9.09 \times 10^{22}$
(P370) NO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> + 3.183eV → NO + O + N <sub>2</sub>			$7.02 \times 10^{22}$	$4.33 \times 10^{22}$
(P379) NO <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> + 0.205eV → NO + O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>			$5.44 \times 10^{19}$	$3.29 \times 10^{19}$
(P383) NO <sub>3</sub> + O + 0.205eV → NO + O <sub>2</sub> + O			$3.15 \times 10^{19}$	$2.14 \times 10^{19}$
(P374) NO <sub>3</sub> + N <sub>2</sub> + 2.188eV → NO <sub>2</sub> + O + N <sub>2</sub>			$2.72 \times 10^{19}$	$1.64 \times 10^{19}$

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

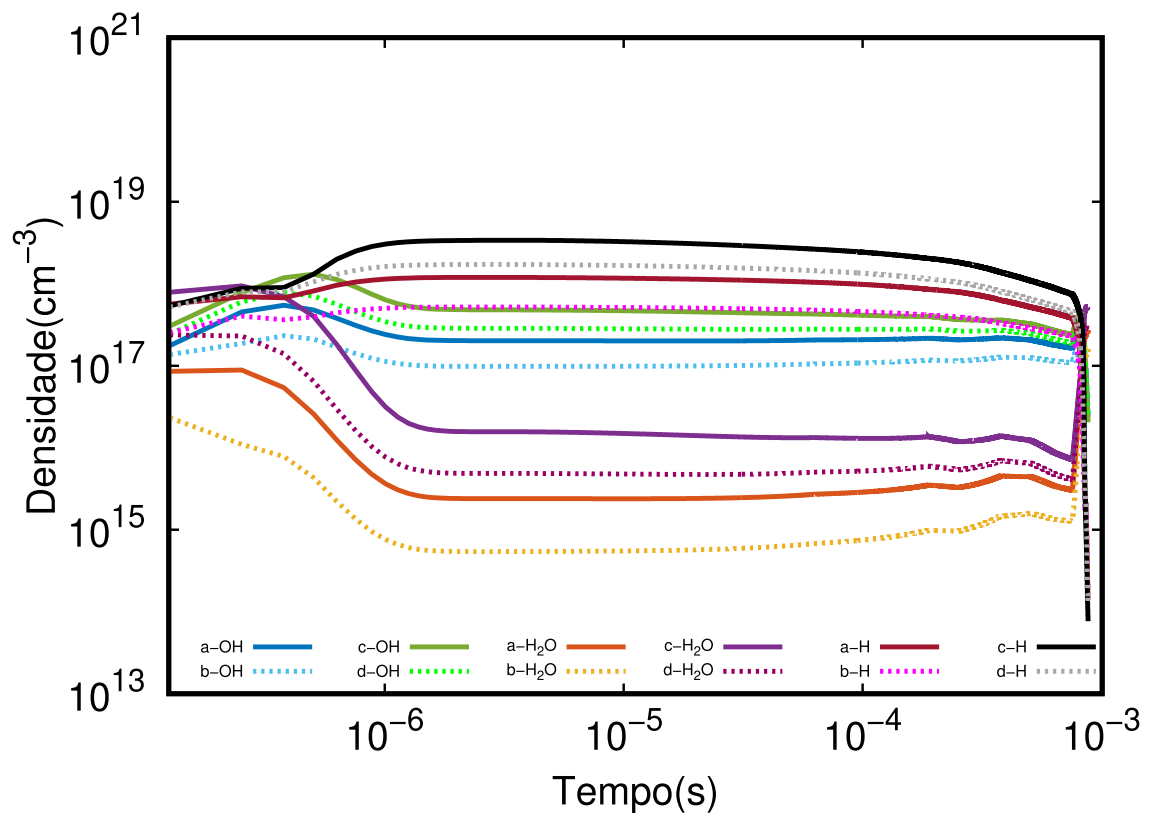


Figura 4.38: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies OH, H<sub>2</sub>O e H.

média de densidade de  $1,08 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $5,34 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%. A produção neste nó é governada pelas reações (P915) e  $\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ , resultante da combinação das reações (P911) e (P913). As reações de consumo, destacadas na Figura 4.41 e tabela 4.8, incluem (P914),  $\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ , resultante da combinação das reações (P910) e (P912), além da reação (P923). Todas as reações de produção e consumo são mais expressivas para a mistura de 5%.

A espécie OH apresenta uma média de densidade de  $2,00 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $1,18 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%. Sua produção neste nó é governada pela reação (P914), já indicada no consumo da espécie  $\text{H}_2\text{O}$ , e o consumo é determinado pela reação (P915) e (P906), com valores equivalentes à produção de  $\text{H}_2\text{O}$  e H, respectivamente. Todas as reações de produção e consumo são mais expressivas para a mistura de 5%.

Quanto à espécie H no nó A, a densidade média é de  $6,24 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 10% e  $3,18 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a 40%. É produzida pela reação  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2(v_1) + \text{H} + 0,712\text{eV}$ , com taxas maiores para a mistura de 2,5%, resultante da combinação das reações (P140) e (P909). Esse aumento pode ser explicado pela quantidade de oxigênio atômico presente neste nó com esta mistura. É produzido também pela reação (P906), está com maior taxa para 5%. Seu consumo é determinado pelas reações inversas das mencionadas anteriormente, resultando em  $\text{O}_2(v_1) + \text{H} + 0,712\text{eV} \rightarrow \text{O} + \text{OH}$ , oriunda da combinação (P136) e (P908), com taxa maior para 2,5%, e também pela reação (P907), com taxa maior para 5%.

Para o nó E, representado na Figura 4.39, temos os seguintes resultados para as espécies em destaque. A espécie  $\text{H}_2\text{O}$  possui uma densidade média de  $2,10 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $8,80 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%. As reações responsáveis pela produção, destacadas na Figura 4.41 e tabela 4.17, são (P915) e (P913). O consumo, indicado na Figura 4.41 e tabela 4.18, é determinado por (P914), (P912) e (P953), favorecido pelo parâmetro 40%. Todas as reações apresentam maiores taxas para a mistura de 5%.

Quanto ao OH, obtemos uma densidade média de  $1,66 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $1,22 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%. Sua produção é decorrente das reações (P908), (P914) e (P912), com as mesmas taxas de consumo de  $\text{H}_2\text{O}$ . Já o consumo desta espécie é determinado por (P909), (P911), (P913) e (P915), apresentando as mesmas taxas de produção de  $\text{H}_2\text{O}$  neste nó. Todas as reações apresentaram taxas maiores para a mistura de 5%.

Quanto à espécie H, sua densidade média é de  $2,10 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $1,96 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%. Sua produção é devida às reações (P912), também identificadas no consumo do OH, apresentando a mesma taxa, (P909), (P910), (P912) e (P913). O consumo é identificado pelas reações inversas às apresentadas na produção, (P908), (P912) e (P911), identificadas na produção e consumo do OH, respectivamente, mantendo as mesmas taxas, destacando todas as reações com taxas maiores para a mistura de 5%.

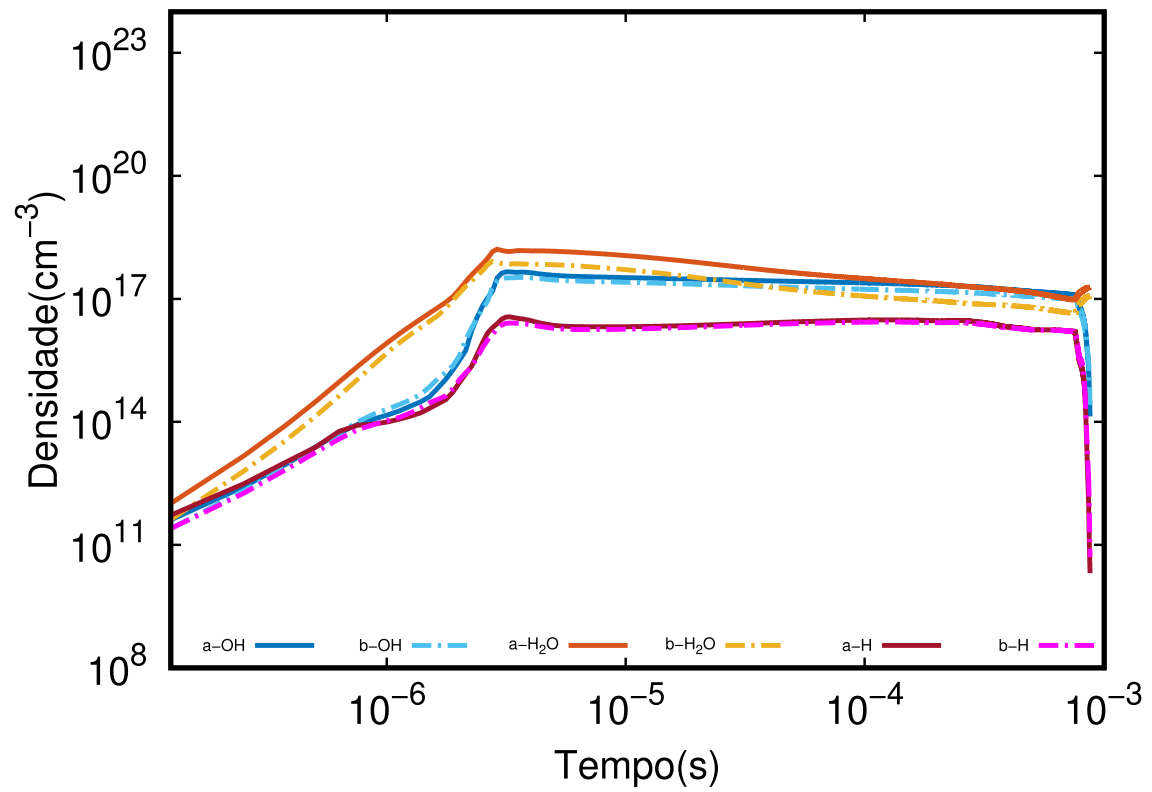


Figura 4.39: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%, para as espécies OH, H<sub>2</sub>O e H



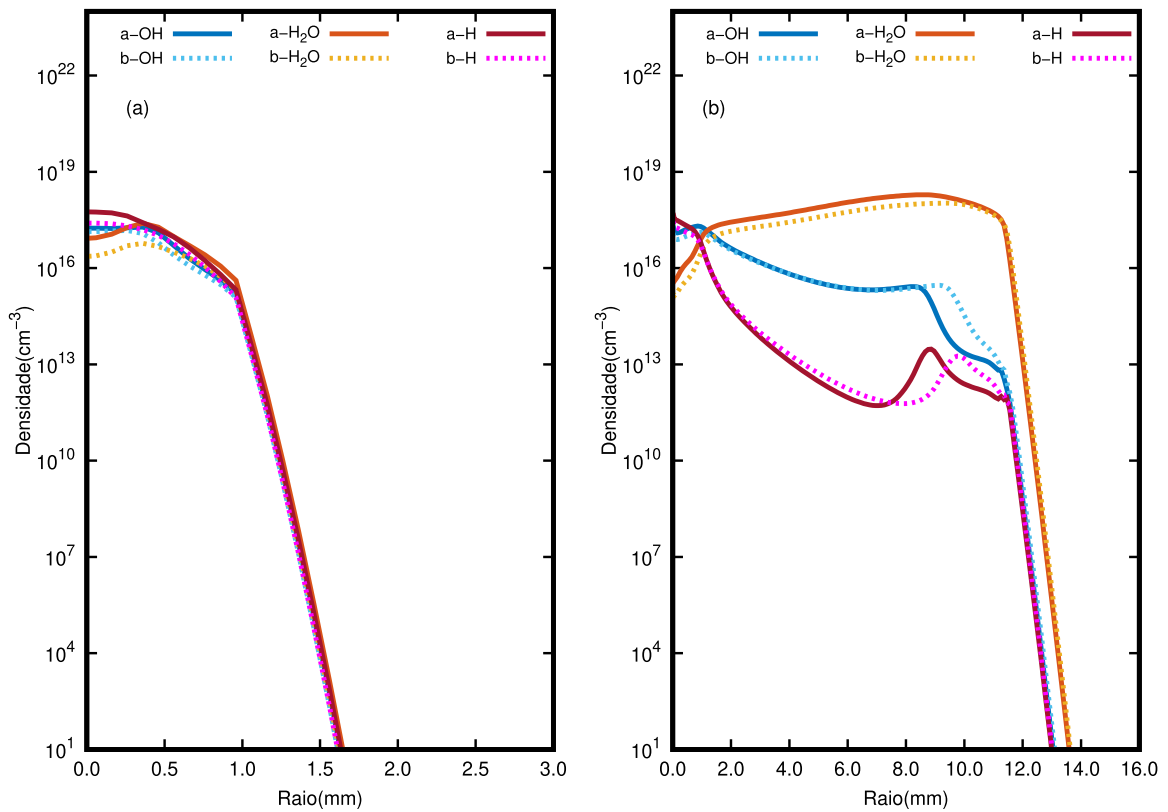


Figura 4.40: Perfil radial das concentrações das espécies OH, H<sub>2</sub>O e H, em (a)  $t = 10^{-6}$  s e (b)  $t = 4.0 \times 10^{-3}$  s, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%

Apresentaremos o comportamento ao longo do perfil radial, conforme mostrado na Figura 4.40. A espécie  $\text{H}_2\text{O}$  atinge sua densidade máxima de  $1,99 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  no espaço de  $2,46 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $2,00 \times 10^{-4} \text{ s}$ , com temperatura de  $2,34 \times 10^3 \text{ K}$ , para a mistura de 5%; já para a mistura de 2,5%, temos a densidade máxima de  $1,08 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  no espaço de  $3,46 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $4,00 \times 10^{-4} \text{ s}$ , com temperatura de  $2,19 \times 10^3 \text{ K}$ . Este perfil é mantido ao longo do tempo, e à medida que a temperatura diminui, a presença dessa espécie se destaca ainda mais. Por outro lado, a espécie OH na mistura de 5% alcança sua densidade máxima de  $7,18 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a uma distância de  $9,60 \times 10^{-4} \text{ m}$  e  $2,50 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $3,90 \times 10^3 \text{ K}$ ; já a mistura de 2,5% tem densidade máxima de  $5,85 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a uma distância de  $2,66 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $1,70 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $3,00 \times 10^3 \text{ K}$ . Enquanto isso, a espécie H apresenta sua densidade máxima de  $6,71 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a uma distância de  $5,60 \times 10^{-4} \text{ m}$  e  $3,10 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $4,74 \times 10^3 \text{ K}$ , seguido de  $6,03 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  densidade máxima, a uma distância de  $4,60 \times 10^{-4} \text{ m}$  e  $1,80 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $4,84 \times 10^3 \text{ K}$ .

Fornecemos uma análise minuciosa das densidades e das taxas de produção e consumo das espécies  $\text{H}_2\text{O}$ , OH e H em dois nós, A e E, em diferentes misturas (5% e 2,5%). Destacam-se as observações principais e comparações entre as misturas para determinar qual é mais eficiente na geração das espécies em questão.

No nó A, constata-se que a mistura de 5% apresenta densidade média maior para  $\text{H}_2\text{O}$  em comparação com a de 2,5%. A produção de  $\text{H}_2\text{O}$  é governada principalmente pela reação (P915), com taxas mais expressivas na mistura de 5%. Para a espécie OH, tanto a densidade média quanto as taxas de produção são mais altas na mistura de 5%. Por outro lado, a produção de H é significativamente maior na mistura de 2,5%, principalmente devido à reação  $\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2(v_1) + \text{H} + 0,712\text{eV}$ . Para o nó E, as densidades médias de  $\text{H}_2\text{O}$ , OH e H são maiores na mistura de 5%, assim como as taxas de produção e consumo de todas as espécies, que são mais expressivas nessa mistura.

As reações (P908) e (P909) destacam-se como as mais sensíveis na química da chama de alta temperatura, um fenômeno previamente documentado em estudos anteriores [84, 85, 77]. É a reação com a maior contribuição para o consumo de H, mas é enfraquecida com a adição de metanol, resultando em uma diminuição na geração de OH. Com taxas elevadas na região mais externa, essas reações mostram mudanças significativas na produção e consumo de O e H, conforme ilustrado nas figuras 4.33 e 4.41, de acordo com o aumento na mistura. É importante ressaltar que essa tendência não se reflete no consumo e produção de  $\text{O}_2$ , maiores quando a mistura possui uma contração maior de metanol na mistura, como observado na Figura 4.29. A reação (P913) é menos citada nos trabalhos, mas foi identificada como sendo sensível à adição de metanol, quanto maior a mistura maior é sua influência na produção de H e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Analisando os resultados, é evidente que a mistura de 5% é mais eficiente na geração das espécies  $\text{H}_2\text{O}$ , OH e H em ambos os nós (A e E), assim como no perfil radial, principalmente devido às taxas de produção e consumo mais altas observadas nessa

Tabela 4.17: Taxas das reações de produção nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies OH, H<sub>2</sub>O e H

reação	Nó A		Nó E	
	5%	2,5%	5%	2,5%
(P915) OH + OH → H <sub>2</sub> O + O + 0.699eV	$2.26 \times 10^{24}$	$7.94 \times 10^{23}$	$1.80 \times 10^{24}$	$8.92 \times 10^{23}$
OH + OH → O + H <sub>2</sub> O	$1.45 \times 10^{24}$	$2.45 \times 10^{23}$		
(P914) H <sub>2</sub> O + O + 0.699eV → OH + OH	$2.08 \times 10^{24}$	$6.83 \times 10^{23}$	$2.17 \times 10^{24}$	$1.09 \times 10^{24}$
(P913) OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H			$3.64 \times 10^{23}$	$1.08 \times 10^{23}$
(P908) O <sub>2</sub> + H + 0.712eV → OH + O			$3.19 \times 10^{24}$	$2.62 \times 10^{24}$
O + OH → O <sub>2</sub> (v <sub>1</sub> ) + H + 0.712eV	$1.67 \times 10^{25}$	$1.77 \times 10^{25}$		
(P906) OH + AN + 4.454eV → H + O + AN	$2.27 \times 10^{24}$	$1.33 \times 10^{24}$		
(P910) H <sub>2</sub> + O → OH + H			$4.51 \times 10^{23}$	$2.17 \times 10^{23}$

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

 Tabela 4.18: Taxas das reações de consumo nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies OH, H<sub>2</sub>O e H

reação	Nó A		Nó E	
	5%	2,5%	5%	2,5%
O + H <sub>2</sub> O → OH + OH	$1.20 \times 10^{24}$	$1.89 \times 10^{23}$		
(P923) O( <sup>1</sup> D) + H <sub>2</sub> O → OH + OH	$4.48 \times 10^{23}$	$1.92 \times 10^{23}$		
(P914) H <sub>2</sub> O + O + 0.699eV → OH + OH	$2.08 \times 10^{24}$	$6.83 \times 10^{23}$	$2.17 \times 10^{24}$	$1.09 \times 10^{24}$
(P912) H <sub>2</sub> O + H → OH + H <sub>2</sub>			$5.39 \times 10^{23}$	$1.60 \times 10^{23}$
(P953) H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub> → OH + HO <sub>2</sub>			$1.08 \times 10^{23}$	$4.37 \times 10^{22}$
(P909) OH + O → O <sub>2</sub> + H + 0.712eV			$2.93 \times 10^{24}$	$2.45 \times 10^{24}$
(P911) OH + H → H <sub>2</sub> + O			$6.19 \times 10^{23}$	$2.93 \times 10^{23}$
O <sub>2</sub> (v <sub>1</sub> ) + H + 0.712eV → O + OH	$1.64 \times 10^{25}$	$1.74 \times 10^{25}$		
(P907) O + H + AN → OH + AN + 4.454eV	$2.05 \times 10^{24}$	$1.20 \times 10^{24}$		

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

mistura. As reações mais importantes em termos de taxas variam dependendo da espécie e do nó, mas, em geral, as misturas de 5% demonstram taxas mais altas em comparação com as de 2,5%.

Os estudos sobre auto ignição, pressão de pico de combustão, velocidade de queima laminar e reações fundamentais destacam a influência das taxas de reações e da presença de compostos como metanol na eficiência do processo de combustão e oxidação. Em suma, os resultados desses estudos apoiam as descobertas deste texto, enfatizando a relevância das taxas de reações e das condições de mistura na eficiência da geração das espécies H<sub>2</sub>O, OH e H em processos de combustão e oxidação. As misturas com taxas de produção e consumo mais altas tendem a ser mais eficientes na geração dessas espécies.

Vamos agora direcionar nossos esforços para as espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O. No nó A, conforme ilustrado na Figura 4.42, a espécie CO apresenta uma densidade média ao longo do tempo de  $2,10 \times 10^{14} cm^{-3}$  para a mistura de 5% e  $8,31 \times 10^{13} cm^{-3}$  para 2,5%.

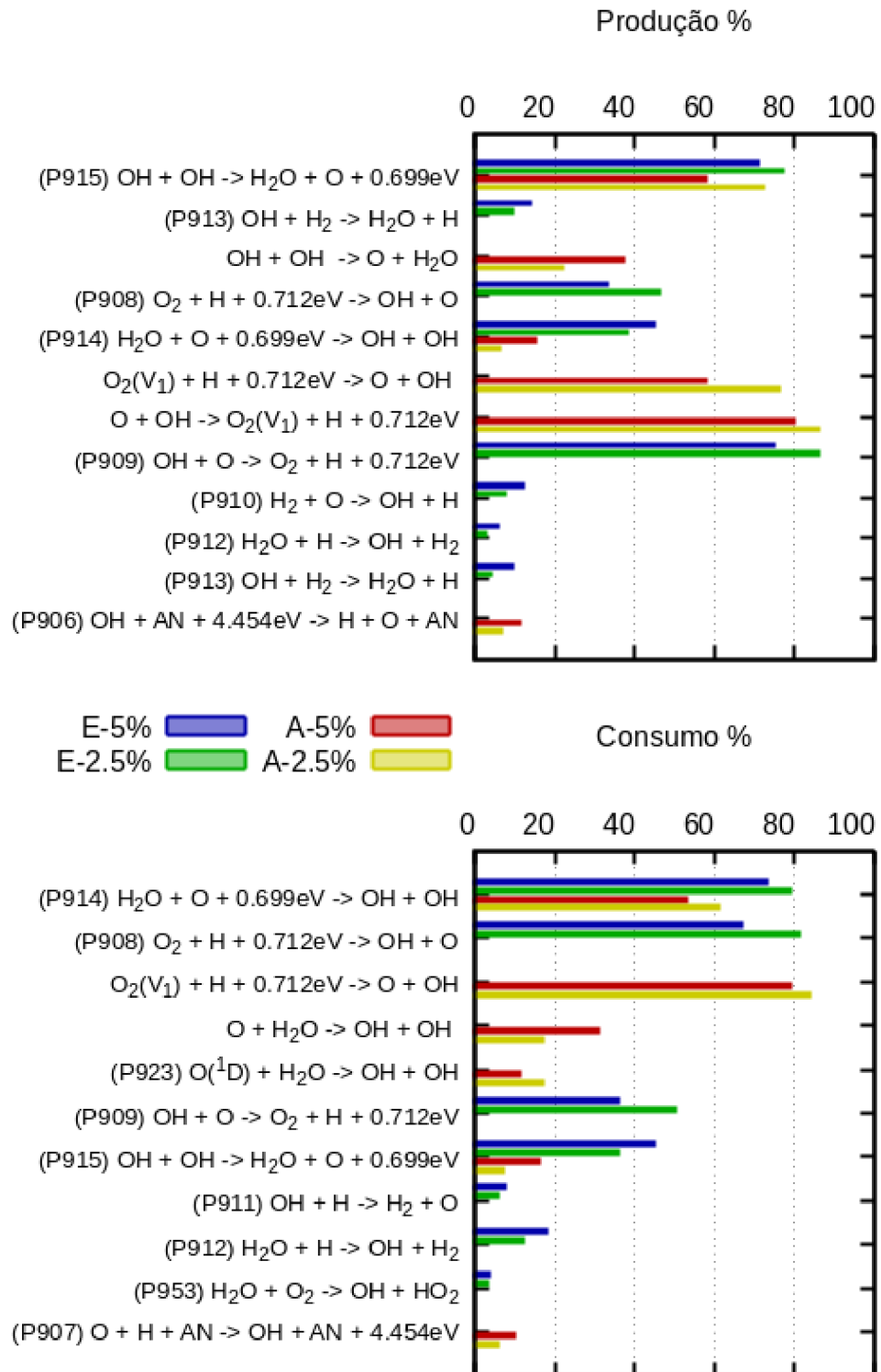


Figura 4.41: Histograma produção / consumo para as espécies H, H<sub>2</sub>O e OH nos nós A e E de acordo com as misturas a 2,5% e 5%

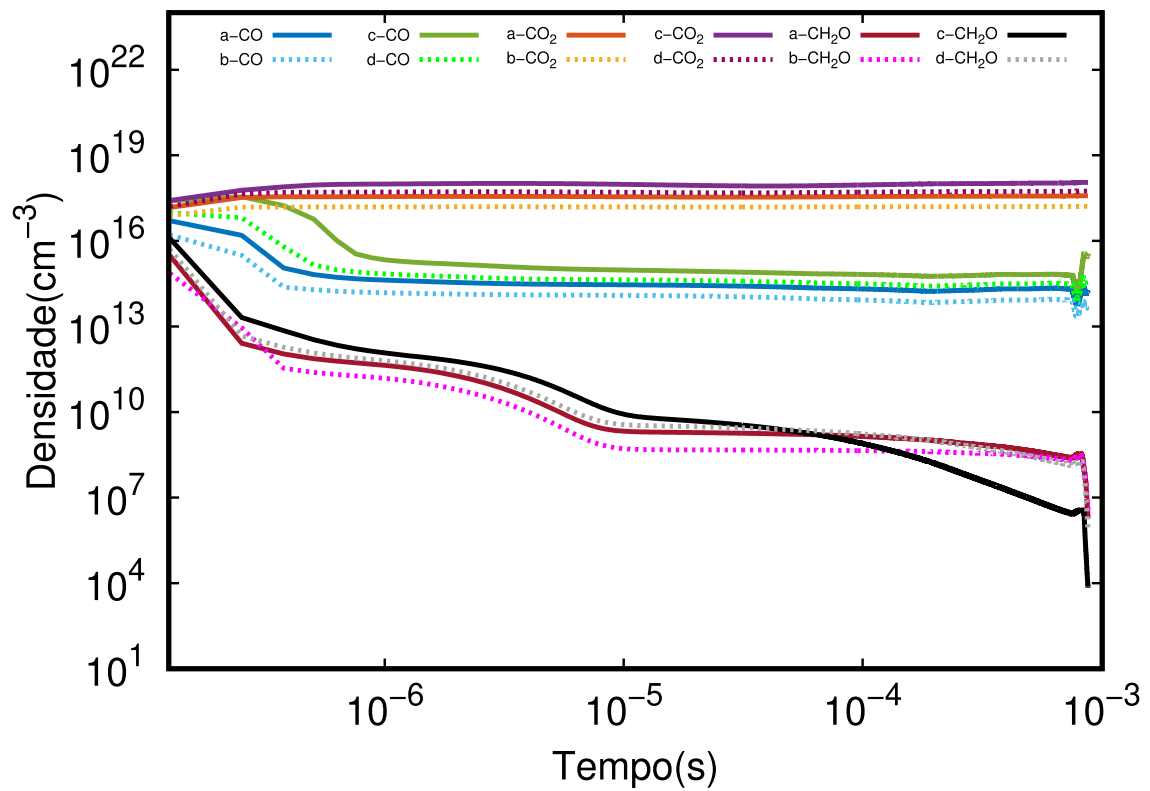


Figura 4.42: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde "a" e "b" são referentes a simulação em 2D, "c" e "d" a simulação 0D, para as espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O.

A produção durante o intervalo de estudo é governada pelas reações encontradas na Figura 4.45 e na Tabela 4.19, destacando-se (P77) e  $e + \text{CO}_2 + \text{NO}^+ \rightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2^+ + \text{CO}$ , obtida a partir da combinação das reações (P17), (P163) e (P876). Quanto ao consumo, é evidenciado principalmente pela reação (P695), conforme apresentado na Figura 4.45 e na Tabela 4.20.

A espécie  $\text{CO}_2$  apresenta uma densidade média de  $3,68 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $1,59 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%, sendo produzida quase que exclusivamente pela reação (P695). Quanto ao consumo, destacam-se as seguintes reações: (P77), cujas taxas estão relacionadas à produção de CO, e  $e + \text{CO}_2 + \text{NO}^+ \rightarrow \text{N}(^2\text{D}) + \text{O}_2^+ + \text{CO}$ , com suas porcentagens alteradas de acordo com a espécie em questão e também se é referente à produção ou consumo. Ambos produção e consumo possuem taxas mais altas para a mistura de 5%, para as últimas espécies.

O  $\text{CH}_2\text{O}$  apresenta uma densidade média de  $4,64 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $1,11 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%, sendo produzido pelas reações  $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + 0.712\text{eV}$ , obtida pela combinação das reações (P803), (P809), (P909) e (P910), e também pela reação  $\text{CH}_3 + \text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + 0.712\text{eV}$ , resultante da combinação das reações (P804), (P809) e (P909). Todas essas reações apresentam taxas maiores para a mistura de 2,5%. O consumo dessa espécie só pode ser observado nas simulações com a mistura de 2,5%, sendo dado pelas reações  $\text{CH}_2\text{O} + \text{O} + \text{H} \rightarrow \text{OH} + \text{CO} + \text{H}_2$ , resultante da combinação das reações (P777), (P910) e (P963), e também pela reação  $\text{CH}_2\text{O} + 2\text{O} + \text{H} \rightarrow 2\text{OH} + \text{H} + \text{CO}$ , obtida da combinação das reações (P775), (P910) e (P963). Na mistura de 5%, é identificada a importância das reações (P777) e (P778) ao longo da simulação.

Para o nó E, conforme ilustrado na Figura 4.43, a densidade média de CO fica em torno de  $4,21 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $2,15 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%. Sua produção, como indicado na Figura 4.45 e tabela 4.19, é principalmente decorrente das reações (P961), (P963) e (P966), podendo ser identificada com uma taxa muito baixa a reação (P696). O consumo é determinado pelas reações (P882), (P881) e (P695), conforme ilustrado na Figura 4.45 e tabela 4.20. Todas as reações com taxas predominantes para a mistura de 5%.

A espécie  $\text{CO}_2$  tem densidade média em torno de  $2,41 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para a mistura de 5% e  $1,07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  para 2,5%. Sua produção é dada pelas reações (P962) e (P882). O consumo é majoritariamente determinado pela reação (P696). Todas as reações com taxas predominantes para a mistura de 5%.

Para o  $\text{CH}_2\text{O}$ , a mistura de 5% apresenta densidade média de  $9,23 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  e 2,5% de  $4,90 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ . Sua produção é principalmente devido à reação (P751). O consumo é determinado pelas reações (P778), (P777) e (P775). Ambos produção e consumo apresentam taxas maiores para a mistura de 5%.

Na Figura 4.44, podemos verificar o comportamento radial das espécies e correlacionar seu perfil às taxas das reações. A densidade máxima encontrada para o CO foi de

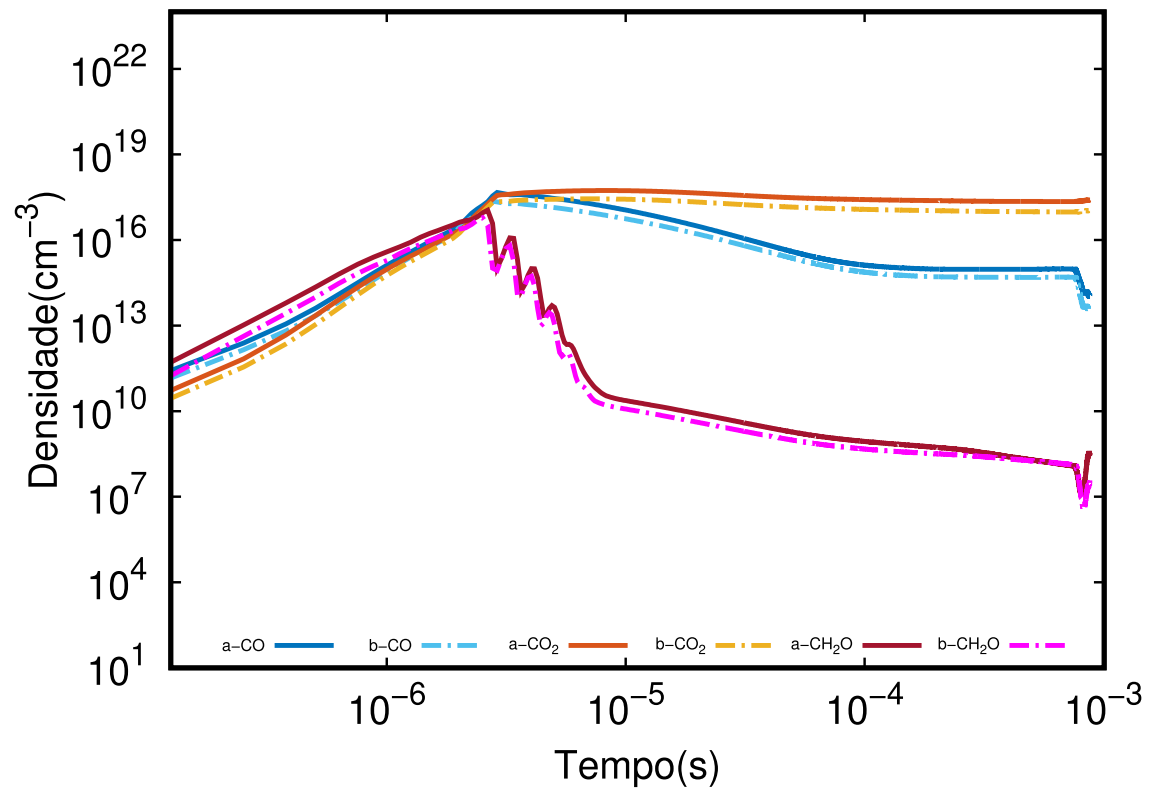


Figura 4.43: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%, para as espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O

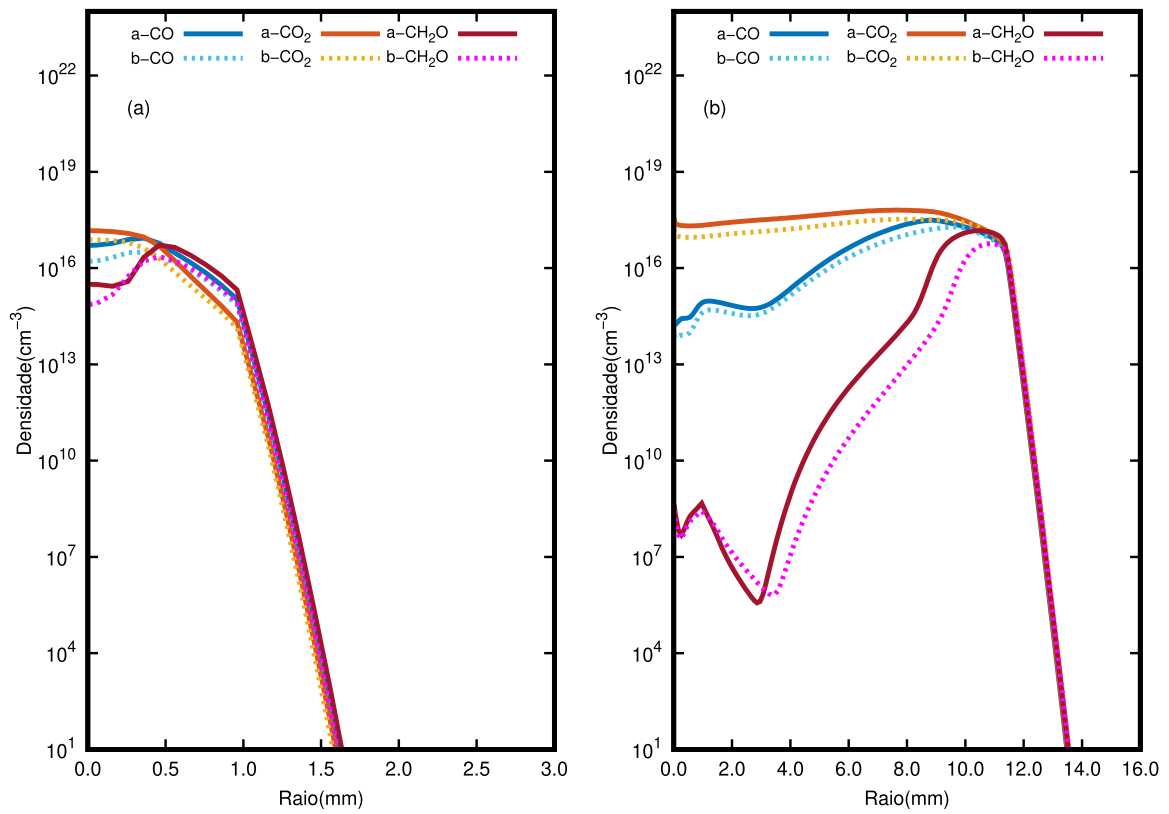


Figura 4.44: Perfil radial das concentrações das espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O, em (a)  $t = 10^{-6}$  s e (b)  $t = 4.0 \times 10^{-3}$  s, linhas sólidas "a" mistura 5% e pontilhadas "b" 2,5%



Tabela 4.19: Taxas das reações de produção nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O

reação	Nó A		Nó E	
	5%	2,5%	5%	2,5%
(P77) $e + \text{CO}_2 \rightarrow e + \text{O} + \text{CO}$	$4.85 \times 10^{21}$	$2.55 \times 10^{21}$		
$e + \text{CO}_2 + \text{NO}^+ \rightarrow \text{N}^{(2\text{D})} + \text{O}_2^+ + \text{CO}$	$2.41 \times 10^{21}$	$1.58 \times 10^{21}$		
(P961) $\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$			$1.38 \times 10^{22}$	$5.24 \times 10^{21}$
(P963) $\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$			$1.15 \times 10^{22}$	$2.49 \times 10^{21}$
(P966) $\text{HCO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO} + \text{HNO}$	$6.71 \times 10^{20}$	$2.47 \times 10^{20}$		
(P695) $\text{CO} + \text{O}^{(1\text{D})} \rightarrow \text{CO}_2$	$1.64 \times 10^{22}$	$7.60 \times 10^{21}$		
(P962) $\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$			$1.38 \times 10^{22}$	$5.24 \times 10^{21}$
$\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + 0.712\text{eV}$	$3.04 \times 10^{18}$	$3.40 \times 10^{20}$		
$\text{CH}_3 + \text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + 0.712\text{eV}$	$2.48 \times 10^{18}$	$2.84 \times 10^{20}$		
(P751) $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$			$5.58 \times 10^{22}$	$1.31 \times 10^{22}$

Unidade das taxas de reações ( $\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ )

$5,16 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  no ponto situado a  $1,86 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $9,10 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $2,55 \times 10^3 \text{ K}$ , para a mistura de 5%, já para 2,5%, temos  $2,79 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  no ponto situado a  $1,96 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $9,60 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com o mesmo valor para a temperatura.

O mesmo padrão se aplica ao CO<sub>2</sub>, com densidade máxima de  $5,69 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a uma distância de  $5,36 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $1,60 \times 10^{-3} \text{ s}$ , com temperatura de  $1,94 \times 10^3 \text{ K}$  para a mistura de 5%. Para a mistura de 2,5%, a densidade máxima é de  $3,20 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a uma distância de  $5,56 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $2,00 \times 10^{-3} \text{ s}$ , com temperatura de  $1,96 \times 10^3 \text{ K}$ .

Quanto ao CH<sub>2</sub>O, a mistura de 5% apresenta densidade máxima de  $1,41 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  em  $5,16 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $8,00 \times 10^{-4} \text{ s}$ , com temperatura de  $2,00 \times 10^3 \text{ K}$ . Já a mistura de 2,5% tem densidade máxima de  $6,04 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  em  $1,16 \times 10^{-3} \text{ m}$  e  $2,00 \times 10^{-5} \text{ s}$ , com temperatura de  $2,38 \times 10^3 \text{ K}$ .

Uma breve análise nos mostra que a variação na composição da mistura (5% e 2,5%) resulta em diferenças significativas nas densidades das espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O. Geralmente, uma maior concentração de reagentes na mistura de 5% leva a uma atividade química mais intensa, refletida em densidades mais altas e taxas de reação mais elevadas em comparação com a mistura de 2,5%. Como as reações desempenham um papel crucial na produção e consumo das espécies, temos que as mais influentes são a reação (P77), que contribui para a produção de CO, a reação (P695), envolvida tanto na produção de CO<sub>2</sub> quanto no consumo de CO, e a reação (P751), responsável pela produção de CH<sub>2</sub>O.

Portanto, com base nas densidades máximas fornecidas, a mistura de 5% é aproximadamente 85,31% mais eficiente na formação de CO, 77,81% mais eficiente na formação de CO<sub>2</sub> e 133,44% mais eficiente na formação de CH<sub>2</sub>O em comparação com a mistura de 2,5%. De acordo com os dados obtidos, o CO<sub>2</sub> se forma mais rapidamente na mistura de 5%, enquanto o CO e o CH<sub>2</sub>O apresentam temperaturas mais altas e tempos mais rápidos de formação na mistura de 2,5%.

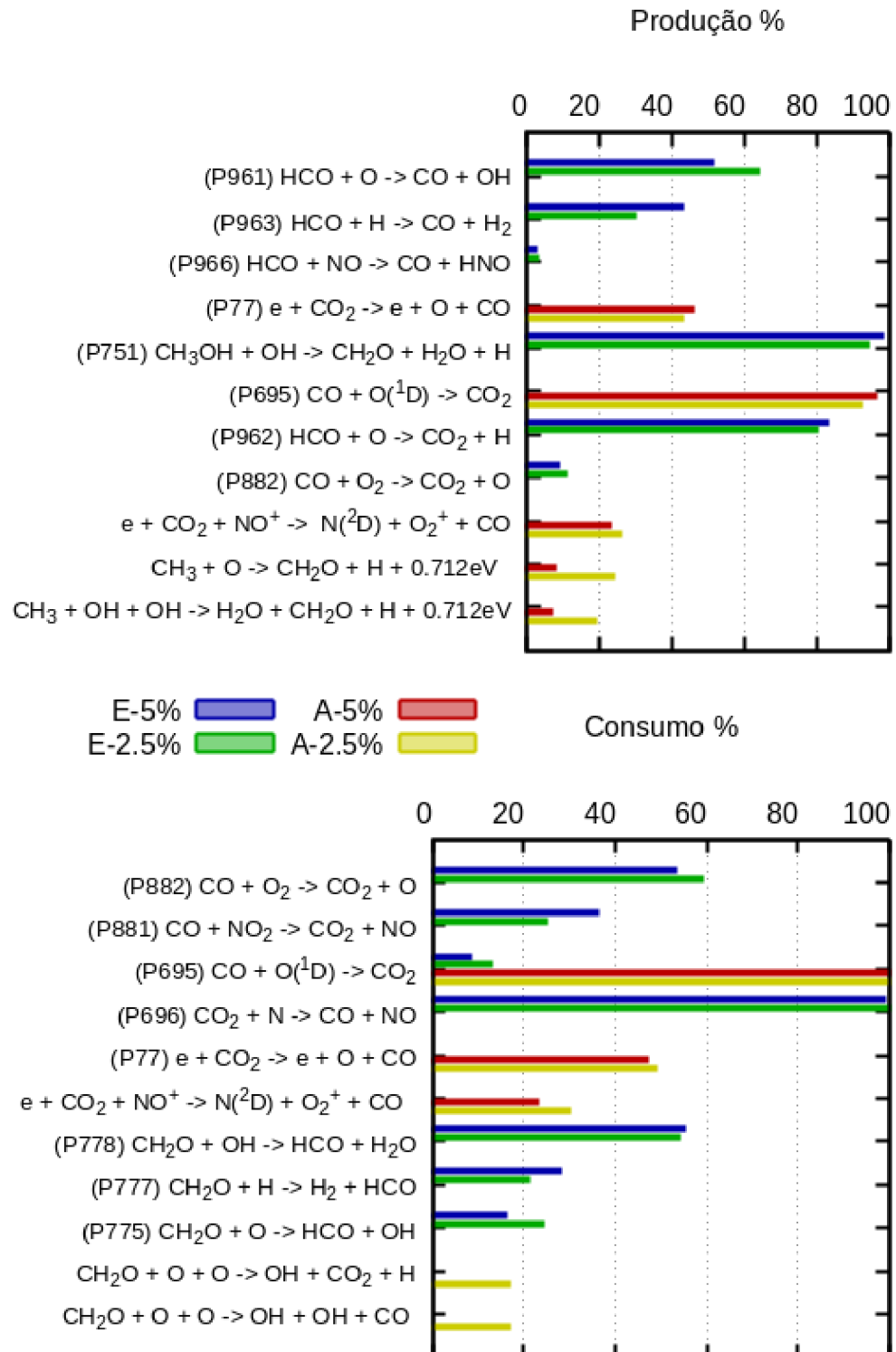


Figura 4.45: Histograma produção / consumo para as espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O, nos nós A e E de acordo com as misturas a 2,5% e 5%

Tabela 4.20: Taxas das reações de consumo nos nós A e E das misturas 5% e 2,5%, para as espécies CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>O

reação	Nó A		Nó E	
	5%	2,5%	5%	2,5%
(P695) CO + O( <sup>1</sup> D) → CO <sub>2</sub>	1.64 × 10 <sup>22</sup>	7.60 × 10 <sup>21</sup>	2.27 × 10 <sup>20</sup>	1.66 × 10 <sup>20</sup>
(P882) CO + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + O			1.47 × 10 <sup>21</sup>	7.32 × 10 <sup>20</sup>
(P881) CO + NO <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub> + NO			1.00 × 10 <sup>21</sup>	3.09 × 10 <sup>20</sup>
e + CO <sub>2</sub> + NO <sup>+</sup> → N( <sup>2</sup> D) + O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + CO	2.41 × 10 <sup>21</sup>	7.13 × 10 <sup>20</sup>		
(P696) CO <sub>2</sub> + N → CO + NO			3.82 × 10 <sup>19</sup>	2.10 × 10 <sup>19</sup>
CH <sub>2</sub> O + O + H → OH + CO + H <sub>2</sub>		2.47 × 10 <sup>20</sup>		
CH <sub>2</sub> O + 2O + H → OH + OH + H + CO		2.47 × 10 <sup>20</sup>		
(P778) CH <sub>2</sub> O + OH → HCO + H <sub>2</sub> O			4.68 × 10 <sup>22</sup>	1.29 × 10 <sup>22</sup>
(P777) CH <sub>2</sub> O + H → H <sub>2</sub> + HCO			2.35 × 10 <sup>22</sup>	5.05 × 10 <sup>21</sup>
(P775) CH <sub>2</sub> O + O → HCO + OH			1.37 × 10 <sup>22</sup>	5.77 × 10 <sup>21</sup>

Unidade das taxas de reações ( $cm^{-3}s^{-1}$ )

### 4.3 Análise comparativa da produção de oxigênio atômico

Por comparação, vamos analisar a densidade de oxigênio atômico na mistura de Ar+metano. O trabalho de N. Barléon *et al.* [90] valida seus resultados usando dados experimentais de Rusterholtz *et al.* [74] e simulações de Castela *et al.* [91]. As condições iniciais são derivadas de medidas experimentais: pressão inicial de 1 atm, com temperatura inicial de 1500 K e uma razão molar de O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> : O igual a 18.6:77.3:4.1, resultando em uma densidade de oxigênio atômico de  $2 \times 10^{17} cm^{-3}$ . Um único pulso é aplicado no regime de estado estacionário, onde o campo atinge um máximo de 300 Td. Para reproduzir essa deposição de energia, a duração da descarga é definida em 50 ns, conforme descrito em Castela *et al.*, o que difere significativamente de nossa abordagem, como detalhado anteriormente. Focando nas similaridades, no instante inicial da descarga, há um aumento significativo de temperatura, fazendo com que a região central atinja uma temperatura de 1480 K, e a densidade de oxigênio atômico atinge  $8 \times 10^{17} cm^{-3}$ , continuando a aumentar até atingir um plateau e mantendo esse nível até o final da descarga (Figuras 4.9 e 4.30), alcançando um máximo de  $7.17 \times 10^{18} cm^{-3}$  para mistura a 2,5% no centro da descarga (Figuras 4.11 e 4.32). Em contraste, nos trabalhos citados, a temperatura aumenta cerca de 1100 K acima do valor inicial, e a concentração de radicais O aumenta de 3 para  $9 \times 10^{17} cm^{-3}$ . Para distâncias maiores, como observado no nó E (Figuras 4.10 e 4.31), as densidades são comparáveis com as relatadas nos trabalhos citados, com a média em torno de  $2 \times 10^{17} cm^{-3}$ , assim como o aumento da temperatura (Figura 4.25), onde a simulação do modelo de Castela *et al.* resulta em um aumento de 1200 K no final da deposição de energia da descarga. O modelo de N. Barléon *et al.* leva a uma temperatura de gás mais alta no final do

pulso, o que se alinha qualitativamente com a medição experimental em  $t = 270 \text{ ns}$  [74]. A primeira medição de temperatura durante a reflexão do pulso é afetada apenas pelo pulso principal, o que permitiu estimar os efeitos do relaxamento da energia de excitação e da expansão da onda de pressão durante os  $250 \text{ ns}$  seguintes ao pulso. Com base nessa informação, a temperatura do gás entre  $20$  e  $270 \text{ ns}$  deve ultrapassar os  $2900 \text{ K}$ , coerente com o que vemos no nó E.

Em outro estudo que também aborda a mistura Ar+metano, S. J. Pendleton *et al.* [92] usaram fluorescência induzida por laser de absorção de dois fótons para medir as concentrações de átomos de oxigênio (O) em uma variedade de misturas de ar/combustível, para considerar os caminhos de reação do O na ignição transiente do plasma. Foi demonstrado que átomos de O são gerados em alta concentração ( $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) diretamente abaixo do ânodo de alta voltagem em uma geometria ponto-plano. Foi mostrado que, no caso de processos de recombinação de três corpos,  $\text{O} + \text{O} + \text{AN} \rightarrow \text{O}_2 + \text{AN}$  ( $\text{AN} = \text{O}_2, \text{N}_2$ ), quando um tempo de decaimento típico é determinado pela densidade de átomos de O, a difusão de átomos de O do eixo de descarga para a periferia influencia significativamente o tempo de decaimento efetivo. Comparando a produção de oxigênio atômico em misturas de ar e combustível: revela-se que a adição de combustíveis à mistura gasosa diminui a densidade de átomos de O e aumenta a taxa de decaimento. A magnitude dessas mudanças aumenta monotonicamente com a concentração de combustível. Uma análise preliminar dos possíveis caminhos químicos leva à conclusão de que as mudanças no comportamento dos átomos de O em misturas ar-combustível são devido a reações de ramificação em cadeia que são muito mais rápidas do que a recombinação de átomos de O. Como pode ser visto para o metanol, há um aumento significativo no radical OH, que contribui intensamente para a produção de oxigênio atômico, com um perfil semelhante ao identificado por S. J. Pendleton *et al.*

#### 4.4 Análise de fluxo das reações para a oxidação assistida por plasma do CH<sub>3</sub>OH

O diagrama apresentado (Figura 4.46) ilustra o processo de decomposição do metanol (CH<sub>3</sub>OH) assistida por plasma em ar, com um detalhamento das vias reativas que ocorrem em duas regiões distintas: nó A (em vermelho) e nó E (em azul). Cada uma dessas regiões representa diferentes zonas da descarga de plasma, caracterizadas por reações químicas específicas que levam à oxidação do metanol.

No nó A, a decomposição inicial do metanol ocorre de maneira intensa, e radicais como H, O e OH desempenham papéis fundamentais nesse processo. A ativação do CH<sub>3</sub>OH resulta na formação predominante das espécies CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>O, que atuam como blocos construtores para reações subsequentes. Além disso, intermediários como CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>3</sub>O também são gerados, servindo de passagem para a formação de pro-

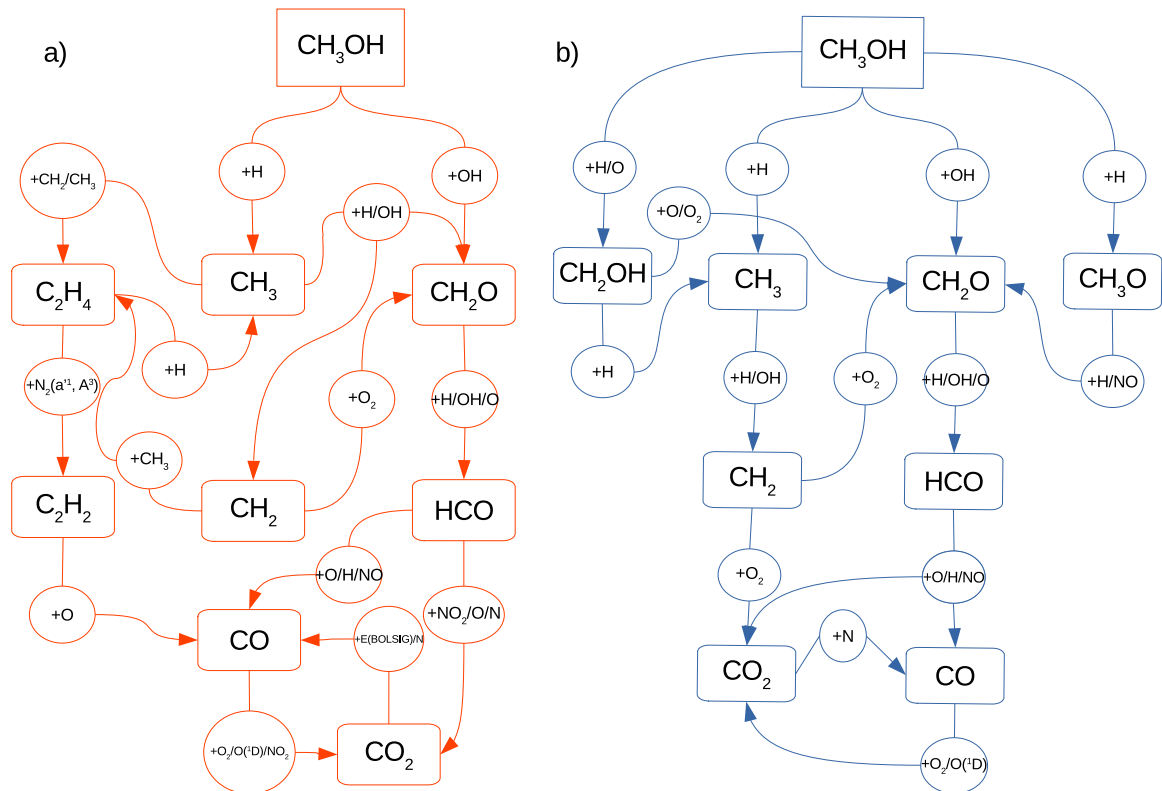


Figura 4.46: Análise de fluxo das reações para a oxidação assistida por plasma do  $\text{CH}_3\text{OH}$  gerado pela vela de ignição, onde a) representa o nó A e b) representa o nó E.

duto mais estáveis.

Uma via reativa importante observada no nó A envolve a formação de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (etileno) a partir da interação de CH<sub>3</sub> com outros radicais. Esse etileno, ao ser submetido a interações com N<sub>2</sub> em estados excitados (N<sub>2</sub>(*a*<sup>1</sup>, *A*<sup>3</sup>)), sofre desidrogenação e se converte em C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (acetileno). Essa etapa é crucial, pois o acetileno, por sua vez, contribui para a formação de monóxido de carbono (CO), que, ao reagir com oxigênio e outras espécies excitadas, é convertido em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

Portanto, o nó A concentra a maioria das reações de decomposição inicial e formação de intermediários reativos. Radicais como H, O e OH não apenas iniciam a quebra das ligações C-H e C-O no metanol, mas também catalisam a transformação de intermediários, levando à geração de CO e CO<sub>2</sub> ao final das reações.

O nó E representa uma região mais afastada do centro da descarga, onde ocorrem principalmente reações secundárias e a estabilização de intermediários e produtos. Aqui, as espécies CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>3</sub>O têm uma presença mais prolongada, contribuindo para a formação de CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>O em uma reação em cadeia que sustenta o processo de oxidação do metanol.

Um dos intermediários mais importantes no nó E é o formaldeído (CH<sub>2</sub>O), que age como precursor para a formação do radical formil (HCO). Este radical é essencial para a geração de monóxido de carbono (CO), que é, eventualmente, oxidado a dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) ao reagir com oxigênio e outras espécies no plasma. Assim, o formaldeído desempenha um papel central na progressão das reações oxidativas que levam aos produtos finais.

Embora a intensidade das reações seja menor no nó E, as vias reativas ainda seguem uma sequência similar à observada no nó A. Os radicais envolvidos nessas reações e o trajeto no nó E são consistentes com as informações encontradas na literatura [79, 77, 83, 86, 85, 93], que destacam a importância da espécie CH<sub>2</sub>O na formação do HCO, desempenhando um papel crucial na produção final de CO e CO<sub>2</sub>.

O esquema de reações nos nós A e E revela um mecanismo complexo de oxidação do metanol em plasma. No qual, o nó A (região central da descarga) concentra a produção de radicais e intermediários que rapidamente decompõem o metanol, resultando em produtos como CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>. O nó E (região distante) representa uma área de reações secundárias, onde intermediários mais estáveis, como CH<sub>2</sub>OH e CH<sub>3</sub>O, mantêm uma presença destacada e ajudam a completar a sequência de oxidação, levando à formação final de CO e CO<sub>2</sub>.

Em ambas as regiões, radicais como H, O e OH desempenham papéis essenciais na ativação e progressão das reações, promovendo a quebra das moléculas e facilitando a conversão dos intermediários em produtos finais. A presença do formaldeído (CH<sub>2</sub>O) e do radical formil (HCO) é especialmente relevante, pois ambos são etapas cruciais na formação de CO e CO<sub>2</sub>, o que confirma a importância desses intermediários nos mecanismos cinéticos para uma compreensão precisa da oxidação do metanol em condições

de plasma.

Esses mecanismos reativos sugerem que o uso de plasma pode não apenas iniciar a ignição, mas também modular a sequência das reações. Isso possibilita a aplicação de plasmas para melhorar a ignição em motores ou sistemas de combustão onde a estabilidade e a eficiência energética são cruciais. Ao manipular as condições de plasma, é possível potencializar ou suprimir certas vias reativas, direcionando a combustão para uma performance mais controlada. E a identificação de rotas reativas no nó A e a presença de reações secundárias no nó E são fundamentais para o projeto de reatores de plasma que possam realizar a pré-oxidação de combustíveis, como metanol, antes da combustão. Essa técnica pode reduzir o consumo de energia e aumentar a eficiência dos motores de combustão ao produzir radicais e intermediários reativos de maneira controlada.

## 5 Conclusão

A simulação numérica baseada na descarga eletrônica da vela de ignição é de suma importância para a compreensão do mecanismo cinético desse fenômeno. Trabalhos anteriores, adotando a abordagem aqui descrita, fundamentaram-se na utilização do campo elétrico reduzido, temperatura eletrônica e densidade de elétrons, obtidos a partir de medidas experimentais, como parâmetros de entrada do modelo. A realização da simulação com dois conjuntos de parâmetros distintos é essencial devido à ausência de dados específicos sobre a descarga na mistura ar+metanol utilizada neste estudo. Ao adotar essa abordagem, foi possível explorar os efeitos da descarga em condições variadas e gerar um conjunto de resultados que pode servir de referência valiosa para experimentos futuros que considerem essa mesma mistura. Esses valores de referência são particularmente úteis para avaliar o comportamento das densidades de espécies e taxas de reação, oferecendo uma base comparativa robusta para validar parâmetros experimentais e aprimorar o entendimento do processo em misturas semelhantes, otimizando a aplicação em contextos práticos de combustão e controle de emissões. Além disso, foi empregada uma segunda abordagem utilizando duas concentrações diferentes da mistura ar+metanol. Isso nos permitiu explorar a influência da descarga em diferentes cenários, evidenciada pelas diferenças observadas nas densidades em pontos distintos e nos resultados dos modelos de simulação, comparando simulações 0D e 2D. Também obtivemos uma análise dos valores das taxas das reações mais importantes.

O ciclo cinético abordado é o mais abrangente na obtenção de espécies a partir da aplicação de plasma, contendo 102 espécies e 1081 reações. Dentro dessas reações, temos de grande importância a obtenção de um conjunto de seções de choque, que puderam ser testados utilizando diferentes softwares e seções de choque experimentais e teóricas. Os resultados teóricos, por apresentarem uma faixa de energia maior que os experimentais, foram os que mais se aproximaram dos valores obtidos dos experimentos envolvendo os parâmetros do "electron swarm", sendo eles, a Velocidade de Deriva e o Coeficiente de Ionização Reduzido. Baseando-se em artigos que empregam a mesma metodologia com moléculas diferentes e com conjuntos de seções de choque mais detalhados, observamos que os softwares fornecem uma boa aproximação, mas com um conjunto de seções de choque com pouca informação, não é possível obter resultados com grande concordância. Por isso, decidimos utilizar o conjunto teórico que foi o que



mais se aproximou dos dados experimentais. A complexidade apresentada pelo ciclo cinético implica em um custo computacional elevado, demandando mais tempo para a obtenção dos resultados para diferentes conjuntos de parâmetros. Apesar de não haver estudos com o mesmo perfil, conseguimos traçar paralelos entre os resultados obtidos para as espécies mais influentes no processo de oxidação do metanol, visto que a maioria das reações também é utilizada em mecanismos cinéticos reduzidos. Damos ênfase às espécies que compõem as espécies reativas de oxigênio e nitrogênio, assim como as espécies H, OH e H<sub>2</sub>O, que se mostraram como principais reagentes na decomposição do metanol.

Destacamos também as espécies consideradas como poluentes atmosféricos, como CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarbonetos não consumidos no processo de combustão, como CH<sub>2</sub>O. Essa observação é relevante especialmente para pontos além da região de descarga, onde ocorre o pico de produção dessas espécies. Ressaltamos a importância do parâmetro 10%, que se mostrou mais influente na produção das espécies mencionadas, em comparação com o parâmetro 40%, o qual apresenta uma temperatura eletrônica inicial mais alta e mantém-se elevada durante a descarga, além de uma densidade eletrônica menor em toda a descarga e, por fim, um campo elétrico reduzido com um perfil muito próximo. A influência dos parâmetros também pode ser observada na temperatura do gás, com o centro da descarga atingindo valores mais altos no parâmetro 10% no início da descarga, enquanto para distâncias maiores e tempos posteriores, há uma predominância do parâmetro 40%. Observou-se que a mistura de 5% apresentou densidades mais altas e taxas de produção/consumo mais elevadas em comparação com a mistura de 2,5%, indicando uma atividade química mais intensa nessa composição.

As densidades das espécies como NO, NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub> foram influenciadas pelas taxas de produção e consumo durante a descarga de plasma, com particular destaque para um conjunto específico de reações, notadamente (P1025), (P370), (P327), (P999), (P1024), (P1027), (P340), (P409), (P383) e (P378), que desempenharam funções essenciais na geração e depleção dessas espécies. Da mesma forma, as densidades médias de CO e CO<sub>2</sub> demonstraram variações significativas ao longo do perfil radial da descarga, com contribuições fundamentais das reações (P77), crucial na produção de CO, (P163), (P876), (P695) desempenhando um papel central na produção de CO<sub>2</sub> e no consumo de CO, e (P17) e (P962) para o entendimento dos processos de produção e consumo dessas espécies, evidenciando a influência crucial da temperatura e dos parâmetros do plasma. Essas reações demonstraram taxas mais elevadas em misturas com 5% de composição, indicando a importância dessa mistura na atividade química observada. O CH<sub>2</sub>O também exibiu relevância, com suas densidades médias sendo influenciadas, principalmente, pelas reações (P803), (P804), (P777), (P775) e (P751), sendo a mais importante na produção, destacando sua participação na formação de CO e CO<sub>2</sub>.

Ademais, as espécies H<sub>2</sub>O, OH e H desempenharam papéis cruciais, com densidades máximas correlacionadas à região central da descarga de plasma, e suas produções e

consumos foram esclarecidos por reações como (P915), (P913), (P911), (P912), (P914), (P953), (P908), (P910) e (P909), demonstrando a complexidade dos processos químicos envolvidos na combustão assistida por plasma. O oxigênio atômico, com sua densidade máxima excedendo a densidade inicial de  $O_2$  no nó A, desempenha um papel crucial como oxidante em várias etapas da combustão, participando da quebra de ligações moleculares dos reagentes e na formação de novos produtos. A espécie  $H_2O$  também apresentou uma das maiores densidades entre as espécies não iniciais no nó E. Observou-se que a mistura com 5% de composição resultou em densidades mais altas e taxas de produção mais elevadas de  $H_2O$ , para o OH a mistura de 5% mostrou-se mais eficaz em gerar e consumir. O hidrogênio (H) também foi uma espécie de interesse neste estudo. Sua produção e consumo foram influenciados pela composição da mistura gasosa, com taxas mais elevadas observadas na mistura de 2,5%. Este resultado pode ser atribuído a reações específicas que ocorrem em maior escala nessa composição, como a reação  $O + OH \rightarrow O_2(v_1) + H + 0,712eV$ .

No entanto, em termos absolutos, a mistura de 5% ainda demonstrou densidades e taxas de produção/consumo significativas de H, destacando sua importância nos processos de combustão estudados. As densidades máximas das espécies N, O, OH e H foram observadas logo após a descarga, na região central, com temperaturas elevadas para os três últimos e para o N abaixo de 1000 K. Além disso, destaca-se o tempo necessário para atingir a densidade máxima das espécies  $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $H_2O$  e  $CH_2O$ , que variou entre  $2.00 \times 10^{-4}$  s e  $1.60 \times 10^{-3}$  s a distâncias além do centro da descarga, onde as temperaturas foram em torno de 2000 K. Além disso, a discussão abordou aspectos específicos do processo de combustão e oxidação do metanol, ressaltando a lentidão das taxas de reações envolvidas comparados com trabalhos abordando a autoignição do metanol, em contraste com a combustão assistida por plasma, onde as taxas de reação aumentam significativamente devido à presença de radicais e partículas ativas. A adição de metanol foi associada ao aumento das frações de radicais H e OH, acelerando as reações químicas e influenciando a produção de outras espécies.

Os resultados deste estudo podem ser amplamente aplicados em áreas que buscam otimizar processos de descarga e reduzir a emissão de gases poluentes, especialmente em aplicações de combustão assistida por plasma. A compreensão detalhada das reações e das espécies químicas envolvidas, incluindo radicais reativos e poluentes como  $CO_2$ , CO e  $NO_x$ , possibilita o desenvolvimento de sistemas de combustão mais eficientes e com menor impacto ambiental. Ao fornecer parâmetros de referência para experimentos e simulações, este estudo contribui para ajustes finos em tecnologias de ignição e combustão, facilitando o controle preciso de espécies reativas e permitindo que as descargas eletrônicas sejam otimizadas para maximizar a eficiência energética e reduzir a formação de subprodutos indesejados. Além disso, o entendimento aprofundado sobre a influência de diferentes misturas e condições de descarga é valioso para a engenharia de processos em indústrias automobilísticas, aeroespaciais, marítimas e

energéticas, onde a minimização das emissões é cada vez mais essencial para atender a rigorosos padrões ambientais.

# Referências

- [1] Gautam Kalghatgi. Is it really the end of internal combustion engines and petroleum in transport? Applied energy, 225:965–974, 2018.
- [2] Qu Zhao. Electromobility research in germany and china: structural differences. Scientometrics, 117(1):473–493, 2018.
- [3] World Energy Council. World energy scenarios 2019. World Energy Council: London, UK, 1, 2019.
- [4] Ranjna Sirohi, Hong Il Choi, and Sang Jun Sim. Microalgal fuels: Promising energy reserves for the future. Fuel, 312:122841, 2022.
- [5] Milton Aurelio Uba de Andrade Junior, Hugo Valin, Aline C Soterroni, Fernando M Ramos, and Anthony Halog. Exploring future scenarios of ethanol demand in brazil and their land-use implications. Energy Policy, 134:110958, 2019.
- [6] Oleg Bazaluk, Valerii Havrysh, Vitalii Nitsenko, Tomas Baležentis, Dalia Streimikiene, and Elena A Tarkhanova. Assessment of green methanol production potential and related economic and environmental benefits: The case of china. Energies, 13(12):3113, 2020.
- [7] Feng Zhou, Juan Yu, Chenghao Wu, Jianqin Fu, Jingping Liu, and Xi-ongbo Duan. The application prospect and challenge of the alternative methanol fuel in the internal combustion engine. Science of The Total Environment, page 169708, 2023.
- [8] Samuel Simon Araya, Vincenzo Liso, Xiaoti Cui, Na Li, Jimin Zhu, Simon Lennart Sahlin, Søren Højgaard Jensen, Mads Pagh Nielsen, and Søren Knudsen Kær. A review of the methanol economy: the fuel cell route. Energies, 13(3):596, 2020.
- [9] Sebastian Verhelst, James WG Turner, Louis Sileghem, and Jeroen Vancoillie. Methanol as a fuel for internal combustion engines. Progress in Energy and Combustion Science, 70:43–88, 2019.

- 
- [10] Alberto Boretti. A 480 kw/liter direct injection jet ignition rotary valve super-turbocharged positive ignition methanol engine. Case Studies in Thermal Engineering, 21:100676, 2020.
- [11] Janusz Kotowicz, Daniel Węcł, Aleksy Kwilinski, and Mateusz Brzęcłek. Efficiency of the power-to-gas-to-liquid-to-power system based on green methanol. Applied Energy, 314:118933, 2022.
- [12] Chengjiang Li, Tingwen Jia, Shiyuan Wang, Xiaolin Wang, Michael Negenivitsky, Honglei Wang, Yujie Hu, Weibin Xu, Na Zhou, and Gang Zhao. Methanol vehicles in china: A review from a policy perspective. Sustainability, 15(12):9201, 2023.
- [13] C Oliveira, JL Reis Jr, JA Souza-Correa, A Dal Pino Jr, and J Amorim. Optical and electrical diagnostics of a spark-plug discharge in air. Journal of Physics D: Applied Physics, 45(25):255201, 2012.
- [14] Ryo Masuda, Shogo Sayama, Takayuki Fuyuto, Makoto Nagaoka, Akimitsu Sugiura, and Yasushi Noguchi. Application of models of short circuits and blow-outs of spark channels under high-velocity flow conditions to spark ignition simulation. Technical report, SAE Technical Paper, 2018.
- [15] Shuai Huang, Tie Li, Pengfei Ma, Siyu Xie, Zhifei Zhang, and Run Chen. Quantitative evaluation of the breakdown process of spark discharge for spark-ignition engines. Journal of Physics D: Applied Physics, 53(4):045501, 2019.
- [16] Shuai Huang, Tie Li, Zhifei Zhang, and Pengfei Ma. Rotational and vibrational temperatures in the spark plasma by various discharge energies and strategies. Applied Energy, 251:113358, 2019.
- [17] Changming Gong, Lin Yi, Kang Wang, Kuo Huang, and Fenghua Liu. Numerical modeling of plasma-assisted combustion effects on firing and intermediates in the combustion process of methanol–air mixtures. Energy, 192:116598, 2020.
- [18] Yong Hyun Choi and Joonsik Hwang. Review on plasma-assisted ignition systems for internal combustion engine application. Energies, 16(4):1604, 2023.
- [19] Masao Kinoshita, Takayuki Fuyuto, and Hiroshi Akatsuka. Measurement of vibrational and rotational temperature in spark-discharge plasma by optical emission spectroscopy: Change in thermal equilibrium characteristics of plasma under air flow. International Journal of Engine Research, 20(7):746–757, 2019.

- 
- [20] Lucas W S Crispim, Patricia H Hallak, Mikhail S Benilov, and Maikel Y Ballester. Modelling spark-plug discharge in dry air. Combust. Flame, 198:81–88, 2018.
- [21] Rafał Pyszczyk, Jooyoung Hahn, Peter Priesching, and Andrzej Teodorczyk. Numerical modeling of spark ignition in internal combustion engines. Journal of Energy Resources Technology, 142(2), 2020.
- [22] Chunmei Wang, Yejian Qian, and Yuan Zhuang. Numerical simulation of nonequilibrium plasma-assisted ignition for gasoline engine. IEEE Transactions on Plasma Science, 46(3):571–576, 2018.
- [23] Thomas Kammermann, Laura Merotto, Davide Bleiner, and Patrik Soltic. Spark-induced breakdown spectroscopy for fuel-air equivalence ratio measurements at internal combustion engine-relevant conditions. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 155:79–89, 2019.
- [24] Xingqian Mao, Guoxiu Li, Qi Chen, and Yujun Zhao. Kinetic effects of nanosecond discharge on ignition delay time. Chinese Journal of Chemical Engineering, 24(12):1719–1727, 2016.
- [25] Xingqian Mao, Aric Rousso, Qi Chen, and Yiguang Ju. Numerical modeling of ignition enhancement of ch<sub>4</sub>/o<sub>2</sub>/he mixtures using a hybrid repetitive nanosecond and dc discharge. Proceedings of the Combustion Institute, 37(4):5545–5552, 2019.
- [26] Simona Silvia Merola, Adrian Irimescu, and Bianca Maria Vaglieco. Influence of water injection on combustion identified through spectroscopy in an optical direct injection spark ignition engine. Fuel, 273:117729, 2020.
- [27] Nicolas Q Minesi, Pierre B Mariotto, Erwan Pannier, Axel Vincent-Randonnier, Gabi Daniel Stancu, and Christophe O Laux. Kinetic mechanism and sub-ns measurements of the thermal spark in air. Plasma Sources Science and Technology, 32(4):044005, 2023.
- [28] Chemical-kinetic mechanisms for combustion applications, version 2016-12-14, san diego mechanism web page, mechanical and aerospace engineering (combustion research), university of california at san diego. available at <http://web.eng.ucsd.edu/mae/groups/combustion/mechanism.html>.
- [29] Eduardo Fernández-Tarrazo, Mario Sánchez-Sanz, Antonio L Sánchez, and Forman A Williams. A multipurpose reduced chemical-kinetic mechanism for methanol combustion. Combustion Theory and Modelling, 20(4):613–631, 2016.

- 
- [30] Christoffer Pichler and Elna JK Nilsson. Reduced kinetic mechanism for methanol combustion in spark-ignition engines. Energy & Fuels, 32(12):12805–12813, 2018.
- [31] Wayne K Metcalfe, Sinéad M Burke, Syed S Ahmed, and Henry J Curran. A hierarchical and comparative kinetic modeling study of c1- c2 hydrocarbon and oxygenated fuels. International Journal of Chemical Kinetics, 45(10):638–675, 2013.
- [32] Yang Li, Chong-Wen Zhou, Kieran P Somers, Kuiwen Zhang, and Henry J Curran. The oxidation of 2-butene: A high pressure ignition delay, kinetic modeling study and reactivity comparison with isobutene and 1-butene. Proceedings of the Combustion Institute, 36(1):403–411, 2017.
- [33] Yingtao Wu, Snehasish Panigrahy, Amrit B Sahu, Chaimae Bariki, Joachim Beeckmann, Jinhua Liang, Ahmed AE Mohamed, Shijun Dong, Chenglong Tang, Heinz Pitsch, et al. Understanding the antagonistic effect of methanol as a component in surrogate fuel models: A case study of methanol/n-heptane mixtures. Combustion and Flame, 226:229–242, 2021.
- [34] Lucas Wilman da Silva Crispim. Uma proposta para a modelagem de descargas elétricas em gases. URL: <https://repositorio.ufjf.br/jspui/handle/ufjf/10239>, 2019.
- [35] LWS Crispim, FC Peters, J Amorim, PH Hallak, and MY Ballester. On the cn production through a spark-plug discharge in air-co<sub>2</sub> mixture. Combustion and Flame, 226:156–162, 2021.
- [36] Charles Kittel and Herbert Kroemer. Thermal physics. Macmillan, 1980.
- [37] Boeuf J. Pitchford L. The siglo database. 2011.
- [38] MG Silva, LWS Crispim, and MY Ballester. Modeling spark-plug discharge in humid air. AIP Advances, 12(2), 2022.
- [39] Rafael Alves Bonfim de Queiroz. Desenvolvimento and teste de esquemas upwind de alta resolução and suas aplicações em escoamentos incompressíveis com superfícies livres. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2009.
- [40] S Pancheshnyi, S Biagi, MC Bordage, GJM Hagelaar, WL Morgan, AV Phelps, and LC Pitchford. The lxcat project: Electron scattering cross sections and swarm parameters for low temperature plasma modeling. Chemical Physics, 398:148–153, 2012.

- 
- [41] Ernst Hairer, Gerhard Wanner, Ernst Hairer, and Gerhard Wanner. Stiff problems—one-step methods. Solving Ordinary Differential Equations II: Stiff and Differential-Algebraic Problems, pages 1–254, 1991.
- [42] Mario Capitelli, Carlos M Ferreira, Boris F Gordiets, and Alexey I Osipov. Plasma kinetics in atmospheric gases, volume 31. Springer Science & Business Media, 2000.
- [43] JA Manion, RE Huie, RD Levin, DR Burgess Jr, VL Orkin, W Tsang, WS McGivern, JW Hudgens, VD Knyazev, DB Atkinson, et al. Nist chemical kinetics database. NIST standard reference database, Web address: <https://kinetics.nist.gov/>, 17:20899–8320, 2008.
- [44] D McElroy, C Walsh, AJ Markwick, MA Cordiner, K Smith, and TJ Millar. The umist database for astrochemistry 2012. Astronomy & Astrophysics, 550:A36, 2013.
- [45] Wei Yang, Xiaohui Meng, Qianhong Zhou, and Zhiwei Dong. Boltzmann equation studies on electron swarm parameters in townsend breakdown of copper vapor plasma using independently assessed electron-collision cross sections. AIP Advances, 9(3):035041, 2019.
- [46] Kailash Kumar. The physics of swarms and some basic questions of kinetic theory. Physics reports, 112(5):319–375, 1984.
- [47] RE Robson and KF Ness. Velocity distribution function and transport coefficients of electron swarms in gases: spherical-harmonics decomposition of boltzmann’s equation. Physical Review A, 33(3):2068, 1986.
- [48] W.L. Morgan and B.M. Penetrante. Elendif: A time-dependent boltzmann solver for partially ionized plasmas. Computer Physics Communications, 58(1):127–152, 1990.
- [49] GJM Hagelaar and L C Pitchford. Solving the boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models. Plasma Sources Science and Technology, 14(4):722, 2005.
- [50] GW Fraser and E Mathieson. Monte carlo calculation of electron transport coefficients in counting gas mixtures: I. argon-methane mixtures. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 247(3):544–565, 1986.
- [51] S.F. Biagi. Monte carlo simulation of electron drift and diffusion in counting gases under the influence of electric and magnetic fields. Nuclear



- 
- Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 421(1):234–240, 1999.
- [52] M. Rabie and C.M. Franck. Methes: A monte carlo collision code for the simulation of electron transport in low temperature plasmas. Computer Physics Communications, 203:268–277, 2016.
- [53] LL Alves, K Bartschat, SF Biagi, MC Bordage, LC Pitchford, CM Ferreira, GJM Hagelaar, WL Morgan, S Pancheshnyi, AV Phelps, et al. Comparisons of sets of electron–neutral scattering cross sections and swarm parameters in noble gases: Ii. helium and neon. Journal of Physics D: Applied Physics, 46(33):334002, 2013.
- [54] Emile Carbone, Wouter Graef, Gerjan Hagelaar, Daan Boer, Matthew M Hopkins, Jacob C Stephens, Benjamin T Yee, Sergey Pancheshnyi, Jan Van Dijk, and Leanne Pitchford. Data needs for modeling low-temperature non-equilibrium plasmas: the lxcat project, history, perspectives and a tutorial. Atoms, 9(1):16, 2021.
- [55] M Flynn, Andreas Neuber, and Jacob Stephens. Benchmarking the calculation of electrically insulating properties of complex gas mixtures using a multi-term boltzmann equation model. Journal of Physics D: Applied Physics, 55(1):015201, 2021.
- [56] GJM Hagelaar. Brief documentation of bolsig+ version 03/2016. Laboratoire Plasma et Conversion d’Energie (LAPLACE), Universit Paul Sabatier, 118, 2016.
- [57] DGM Silva, T Tejo, J Muse, D Romero, MA Khakoo, and MCA Lopes. Total electron scattering cross sections for methanol and ethanol at intermediate energies. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 43(1):015201, 2009.
- [58] DGM da Silva, M Gomes, S Ghosh, IFL Silva, WAD Pires, DB Jones, Francisco Blanco, Gustavo Garcia, SJ Buckman, Michael J Brunger, et al. Total cross sections for electron scattering by 1-propanol at impact energies in the range 40-500 ev. The Journal of Chemical Physics, 147(19):194307, 2017.
- [59] M Gomes, DGM Da Silva, ACP Fernandes, S Ghosh, WAD Pires, DB Jones, F Blanco, Gustavo García, MJ Brunger, and MCA Lopes. Electron scattering from 1-butanol at intermediate impact energies: Total cross sections. The Journal of Chemical Physics, 150(19):194307, 2019.

- 
- [60] KL Nixon, WAD Pires, RFC Neves, Humberto Vargas Duque, DB Jones, MJ Brunger, and MCA Lopes. Electron impact ionisation and fragmentation of methanol and ethanol. International Journal of Mass Spectrometry, 404:48–59, 2016.
- [61] WAD Pires, KL Nixon, S Ghosh, RFC Neves, HV Duque, RAA Amorim, DB Jones, Francisco Blanco, Gustavo Garcia, MJ Brunger, et al. Electron impact ionization of 1-propanol. International Journal of Mass Spectrometry, 422:32–41, 2017.
- [62] S Ghosh, KL Nixon, WAD Pires, RAA Amorim, RFC Neves, Humberto Vargas Duque, DGM da Silva, DB Jones, F Blanco, Gustavo Garcia, et al. Electron impact ionization of 1-butanol: Ii. total ionization cross sections and appearance energies. International Journal of Mass Spectrometry, 430:44–51, 2018.
- [63] K Varela, LR Hargreaves, K Ralphps, MA Khakoo, C Winstead, V McKoy, TN Rescigno, and AE Orel. Excitation of the 4 lowest electronic transitions in methanol by low-energy electrons. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics, 48(11):115208, 2015.
- [64] Anand Bharadvaja, Savinder Kaur, and Kasturi L Baluja. Study of electron collision from bioalcohols from 10 to 5000 ev. The European Physical Journal D, 73(12):1–11, 2019.
- [65] L Vialetto, S Longo, and P Diomede. Benchmark calculations for electron velocity distribution function obtained with monte carlo flux simulations. Plasma Sources Science and Technology, 28(11):115015, 2019.
- [66] H Hasegawa and H Date. Study of electron transport in hydrocarbon gases. Journal of applied physics, 117(13):133302, 2015.
- [67] Jasmina Mirić, Danko Bošnjaković, Ilija Simonović, Z Lj Petrović, and Saša Dujko. Electron swarm properties under the influence of a very strong attachment in sf6 and cf3i obtained by monte carlo rescaling procedures. Plasma Sources Science and Technology, 25(6):065010, 2016.
- [68] M Vass, I Korolov, D Loffhagen, N Pinhao, and Z Donkó. Electron transport parameters in co2: scanning drift tube measurements and kinetic computations. Plasma Sources Science and Technology, 26(6):065007, 2017.
- [69] Jelena Marjanović, Dragana Marić, Gordana Malović, and Zoran Lj Petrović. Effective ionization coefficients for low current dc discharges in alcohol

- vapours at low pressure. The European Physical Journal D, 75(6):1–7, 2021.
- [70] H Schlumbohm and Z Angew. Physik, 11:156–159, 1959.
- [71] A von Engel. Ionized gases. Clarendon Press, page 325, 1965.
- [72] Aram H Markosyan, Alejandro Luque, Francisco J Gordillo-Vázquez, and Ute Ebert. Pumpkin: A tool to find principal pathways in plasma chemical models. Computer Physics Communications, 185(10):2697–2702, 2014.
- [73] Haitao Lu, Fuqiang Liu, Kaixing Wang, Gang Xu, and Henry J Curran. Numerical study on the minimum ignition energy of a methane-air mixture. Fuel, 285:119230, 2021.
- [74] DL Rusterholtz, DA Lacoste, GD Stancu, DZ Pai, and CO Laux. Ultrafast heating and oxygen dissociation in atmospheric pressure air by nanosecond repetitively pulsed discharges. Journal of Physics D: Applied Physics, 46(46):464010, 2013.
- [75] Shahid Rabbani, Dimitris M Manias, Dimitrios C Kyritsis, and Dimitris A Goussis. Chemical dynamics of the autoignition of near-stoichiometric and rich methanol/air mixtures. Combustion Theory and Modelling, 26(2):289–319, 2022.
- [76] Du Wang, Changwei Ji, Shuofeng Wang, Jinxin Yang, and Zhe Wang. Numerical study of the premixed ammonia-hydrogen combustion under engine-relevant conditions. International Journal of Hydrogen Energy, 46(2):2667–2683, 2021.
- [77] Mingfei Lu, Dongsheng Dong, Fuxing Wei, Wuqiang Long, Yongjian Wang, Lixin Cong, Pengbo Dong, Hua Tian, and Peng Wang. Chemical mechanism of ammonia-methanol combustion and chemical reaction kinetics analysis for different methanol blends. Fuel, 341:127697, 2023.
- [78] Xingqian Mao and Qi Chen. Effects of vibrational excitation on nanosecond discharge enhanced methane–air ignition. AIAA Journal, 56(11):4312–4320, 2018.
- [79] Jinhu Liang, Wenlin Jia, Yanjin Sun, and Quan-De Wang. Skeletal chemical kinetic mechanism generation for methanol combustion and systematic analysis on the ignition characteristics. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 15(3):e2434, 2020.

- 
- [80] Yiguang Ju, Joseph K Lefkowitz, Christopher B Reuter, Sang Hee Won, Xueliang Yang, Suo Yang, Wenting Sun, Zonglin Jiang, and Qi Chen. Plasma assisted low temperature combustion. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 36:85–105, 2016.
- [81] Bingzhi Liu, Long Zhu, Qingbo Zhu, Hao Lou, Qiang Xu, and Zhandong Wang. Ozone-assisted low temperature oxidation of methanol and ethanol. Applications in Energy and Combustion Science, 12:100085, 2022.
- [82] Bernie M Penetrante, J Norman Bardsley J Norman Bardsley, and Mark C Hsiao Mark C Hsiao. Kinetic analysis of non-thermal plasmas used for pollution control. Japanese journal of applied physics, 36(7S):5007, 1997.
- [83] Yongchao Dong, Xin Wang, Zhihao Ma, Xin Li, and Yifan Jin. Effect of no2 on ignition characteristics of methanol and chemical kinetics analysis. International Journal of Energy Research, 46(6):7861–7871, 2022.
- [84] Qiyang Wang, Yang Song, Kai Liu, Xiaolu Li, and Cangsu Xu. Laminar combustion characteristics of methane/methanol/air mixtures: Experimental and kinetic investigations. Case Studies in Thermal Engineering, 41:102593, 2023.
- [85] Xiehe Yang, Wenfeng Shen, Yang Zhang, Hai Zhang, Junfu Lyu, and Jiansheng Zhang. Improving the prediction accuracy of the extinction of stretched methanol/air premixed flames. Combustion Science and Technology, 2019.
- [86] Weizong Wang, Ramses Snoeckx, Xuming Zhang, Min Suk Cha, and An-nemie Bogaerts. Modeling plasma-based co2 and ch4 conversion in mixtures with n2, o2, and h2o: the bigger plasma chemistry picture. The Journal of Physical Chemistry C, 122(16):8704–8723, 2018.
- [87] R Akrich, C Vovelle, and R Delbourgo. Flame profiles and combustion mechanisms of methanol-air flames under reduced pressure. Combustion and Flame, 32:171–179, 1978.
- [88] Antonius Indarto, Jae-Wook Choi, Hwaung Lee, and Hyung Keun Song. The kinetic studies of direct methane oxidation to methanol in the plasma process. Chinese Science Bulletin, 53:2783–2792, 2008.
- [89] Jonathan Harris, Kui Zhang, and Anh N Phan. Cold plasma assisted decomposition of alcohols. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 153:107985, 2020.

- 
- [90] Nicolas Barléon, Lionel Cheng, Bénédicte Cuenot, and Olivier Vermorel. A phenomenological model for plasma-assisted combustion with nrp discharges in methane-air mixtures: Pacmind. Combustion and Flame, 253:112794, 2023.
- [91] Maria Castela, Benoît Fiorina, Axel Coussement, Olivier Gicquel, Nasser Darabiha, and Christophe O Laux. Modelling the impact of non-equilibrium discharges on reactive mixtures for simulations of plasma-assisted ignition in turbulent flows. Combustion and flame, 166:133–147, 2016.
- [92] SJ Pendleton, S Bowman, C Carter, MA Gundersen, and W Lempert. The production and evolution of atomic oxygen in the afterglow of streamer discharge in atmospheric pressure fuel/air mixtures. Journal of Physics D: Applied Physics, 46(30):305202, 2013.
- [93] Takehiko Sato, Makoto Kambe, and Hideya Nishiyama. Analysis of a methanol decomposition process by a nonthermal plasma flow. JSME International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering, 48(3):432–439, 2005.
- [94] IA Kossyi, A Yu Kostinsky, AA Matveyev, and VP Silakov. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures. Plasma Sources Science and Technology, 1(3):207, 1992.
- [95] V Guerra, PA Sá, and J Loureiro. Kinetic modeling of low-pressure nitrogen discharges and post-discharges. The European Physical Journal-Applied Physics, 28(2):125–152, 2004.
- [96] CD Pintassilgo, G Cernogora, and J Loureiro. Spectroscopy study and modelling of an afterglow created by a low-pressure pulsed discharge in n<sub>2</sub>-ch<sub>4</sub>. Plasma Sources Science and Technology, 10(2):147, 2001.
- [97] John T Herron. Evaluated chemical kinetics data for reactions of n (2 d), n (2 p), and n<sup>2</sup> (a 3 σ u+) in the gas phase. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 28(5):1453–1483, 1999.
- [98] GM Grigorian and A Cenian. Plasma-chemical processes with the participation of nitrogen in the active medium of a sealed-off co laser. Russian Journal of Physical Chemistry B, 11:89–94, 2017.
- [99] Alexander Fridman. Plasma chemistry. Cambridge university press, 2008.

# Anexos

# A Ciclo cinético

Tabelas de 1 a 28 apresentam os processos de colisão considerados no ciclo cinético e as constantes de taxa correspondentes.

Tabela A.1: Processo cinético usado na simulação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P1	$e + CH_3OH \rightarrow e + CH_3OH$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow CH_3OH$	[40]
P2	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + CH_3OH^+$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow CH_3OH^+$	[40]
P3	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + CH_2O^+H + H$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow CH_2O^+H$	[40]
P4	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + CH_3^+ + OH$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow CH_3^+$	[40]
P5	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + CO^+ + H_2 + H_2$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow CO^+$	[40]
P6	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + HCO^+ + H_2 + H$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow HCO^+$	[40]
P7	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + CH_2^+ + H_2 + O$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow CH_2^+$	[40]
P8	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + CH^+ + OH + H_2$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow CH^+$	[40]
P9	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + C^+ + H_2O + H_2$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow C^+$	[40]
P10	$e + N_2O \rightarrow e + e + N_2O^+$	BOLSIG $N_2O \rightarrow N_2O^+$	[40]
P11	$e + C \rightarrow e + e + C^+$	BOLSIG $C \rightarrow C^+$	[40]
P12	$e + CH_2 \rightarrow e + e + CH_2^+$	BOLSIG $CH_2 \rightarrow CH_2^+$	[40]
P13	$e + CH_3 \rightarrow e + e + CH_3^+$	BOLSIG $CH_3 \rightarrow CH_3^+$	[40]
P14	$e + N \rightarrow e + e + N^+$	BOLSIG $N \rightarrow N^+$	[40]
P15	$e + CH_4 \rightarrow e + e + CH_4^+$	BOLSIG $CH_4 \rightarrow CH_4^+$	[40]
P16	$e + CO \rightarrow e + e + CO^+$	BOLSIG $CO \rightarrow CO^+$	[40]
P17	$e + CO_2 \rightarrow e + e + CO_2^+$	BOLSIG $CO_2 \rightarrow CO_2^+$	[40]
P18	$e + H \rightarrow e + e + H^+$	BOLSIG $H \rightarrow H^+$	[40]
P19	$e + C_2H_2 \rightarrow e + e + C_2H_2^+$	BOLSIG $C_2H_2 \rightarrow C_2H_2^+$	[40]
P20	$e + C_2H_4 \rightarrow e + e + C_2H_4^+$	BOLSIG $C_2H_4 \rightarrow C_2H_4^+$	[40]
P21	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + CH_3OH(1^3A'')$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow CH_3OH(1^3A'')$	[40]
P22	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + CH_3OH(1^1A'')$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow CH_3OH(1^1A'')$	[40]
P23	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + CH_3OH(2^3A'')$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow CH_3OH(2^3A'')$	[40]
P24	$e + CH_3OH \rightarrow e + e + CH_3OH(2^1A'')$	BOLSIG $CH_3OH \rightarrow CH_3OH(2^1A'')$	[40]
P25-33	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(v_n) \quad n=1, \dots, 8$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(v_n)$	[40]
P34-41	$e + N_2(v_n) \rightarrow e + N_2 \quad n=8, \dots, 1$	BOLSIG $N_2(v_n) \rightarrow N_2$	[40]
P42-47	$e + O_2 \rightarrow e + O_2(v_n) \quad n=1, \dots, 4$	BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(v_n)$	[40]
P48-51	$e + O_2(v_n) \rightarrow e + O_2 \quad n=4, \dots, 1$	BOLSIG $O_2(v_n) \rightarrow O_2$	[40]
P52	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(A^3)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(A^3)$	[40]
P53	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(A^3)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(A^3, v5-9)$	[40]
P54	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(A^3)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(A^3, v10-)$	[40]
P55	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(B^3)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(B^3)$	[40]
P56	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(B^3)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(W^3)$	[40]
P57	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(B^3)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(B'^3)$	[40]
P58	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(a^1)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(a^1)$	[40]
P59	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(a^1)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(a^1)$	[40]
P60	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(a^1)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(W^1)$	[40]
P61	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(C^3)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(C^3)$	[40]
P62	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(C^3)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(E^3)$	[40]
P63	$e + N_2 \rightarrow e + N_2(C^3)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(a'^1)$	[40]
P64	$e + N_2 \rightarrow e + N + N_2(2^2D)$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2(\Sigma)$	[40]
P65	$e + O_2 \rightarrow e + O_2(a^1)$	BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(a^1)$	[40]



Tabela A.2: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P66	$e + O_2 \rightarrow e + O_2(b^1)$	BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(b^1)$	[40]
P67	$e + O_2 \rightarrow e + O_2(4.5eV)$	BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(4.5eV)$	[40]
P68	$e + O_2 \rightarrow e + O + O$	BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(6.0eV)$	[40]
P69	$e + O_2 \rightarrow e + O + O(^1D)$	BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(8.4eV)$	[40]
P70	$e + O_2 \rightarrow e + O + O(^1S)$	BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2(9.97eV)$	[40]
P71	$e + O \rightarrow e + O(^1D)$	BOLSIG $O \rightarrow O(^1D)$	[40]
P72	$e + O \rightarrow e + O(^1S)$	BOLSIG $O \rightarrow O(^1S)$	[40]
P73	$e + O \rightarrow e + e + O^+$	BOLSIG $O \rightarrow O^+$	[40]
P74	$e + N_2 \rightarrow e + e + N_2^+$	BOLSIG $N_2 \rightarrow N_2^+$	[40]
P75	$e + O_2 \rightarrow e + e + O_2^+$	BOLSIG $O_2 \rightarrow O_2^+$	[40]
P76	$e + NO \rightarrow e + e + NO^+$	BOLSIG $NO \rightarrow NO^+$	[40]
P77	$e + CO_2 \rightarrow e + O + CO$	BOLSIG $CO_2 \rightarrow CO$	[40]
P78	$H_2O + e \rightarrow H_2 + O^-$	BOLSIG $H_2O \rightarrow H_2 + O^-$	[40]
P79	$e + H_2O \rightarrow OH + H^-$	BOLSIG $e + H_2O \rightarrow OH + H^-$	[40]
P80-87	$N_2(v_n) + N_2(v_n) \rightarrow N_2(v_{n-1}) + N_2$ $n=1, \dots, 8$	$kVT10N_2N_2$ x n	[42]
P88-95	$N_2(v_{n-1}) + N_2 \rightarrow N_2(v_n) + N_2(v_n)$ $n=1, \dots, 8$	$kVT01N_2N_2$ x n	[42]
P96-103	$N_2(v_n) + N \rightarrow N_2(v_{n-1}) + N$ $n=1, \dots, 8$	$kVT10N_2N$ x n	[42]
P104-111	$N_2(v_{n-1}) + N \rightarrow N_2(v_n) + N$ $n=1, \dots, 8$	$kVT01N_2N$ x n	[42]
P112-119	$N_2(v_n) + O \rightarrow N_2(v_{n-1}) + O$ $n=1, \dots, 8$	$kVT10N_2O$ x n	[42]
P120-127	$N_2(v_{n-1}) + O \rightarrow N_2(v_n) + O$ $n=1, \dots, 8$	$kVT01N_2O$ x n	[42]
P128-131	$O_2(v_n) + O_2 \rightarrow O_2(v_{n-1}) + O_2$ $n=1, \dots, 4$	$kVT10O_2O_2$ x n	[42]
P132-135	$O_2(v_{n-1}) + O_2 \rightarrow O_2(v_n) + O_2(v_n)$ $n=1, \dots, 4$	$kVT01O_2O_2$ x n	[42]
P136-139	$O_2(v_n) + O \rightarrow O_2(v_{n-1}) + O$ $n=1, \dots, 4$	$kVT10O_2O$ x n	[42]
P140-143	$O_2(v_{n-1}) + O \rightarrow O_2(v_n) + O$ $n=1, \dots, 4$	$kVT01O_2O$ x n	[42]
P144	$N_2(A^3) + N_2(v_6) \rightarrow N_2(B^3) + N_2$	$3.0 \times 10^{-11}$	[42]
P145	$N_2(A^3) + N_2(v_7) \rightarrow N_2(B^3) + N_2(v_1)$	$3.0 \times 10^{-11}$	[42]
P146	$N_2(A^3) + N_2(v_8) \rightarrow N_2(B^3) + N_2(v_2)$	$3.0 \times 10^{-11}$	[42]
P147	$N_2(B^3) + N_2 \rightarrow N_2(A^3) + N_2(v_6)$	$3.0 \times 10^{-11}$	[42]
P148	$N_2(B^3) + N_2(v_1) \rightarrow N_2(A^3) + N_2(v_7)$	$3.0 \times 10^{-11}$	[42]
P149-155	$N_2(B^3) + N_2(v_n) \rightarrow N_2(A^3) + N_2(v_8)$ $n=2, \dots, 8$	$3.0 \times 10^{-11}$	[42]
P156	$e + N_2^+ \rightarrow N + N$	$1.8 \times 10^{-7} \times (300.0/Te)^{0.39} \times$ 0.50	[42]
P157	$e + N_2^+ \rightarrow N + N(^2D)$	$1.8 \times 10^{-7} \times (300.0/Te)^{0.39} \times$ 0.45	[42]
P158	$e + N_2^+ \rightarrow N + N(^2P)$	$1.8 \times 10^{-7} \times (300.0/Te)^{0.39} \times$ 0.05	[42]
P159	$e + O_2^+ \rightarrow O + O$	$2.7 \times 10^{-7} \times (300.0/Te)^{0.7} \times$ 0.55	[42]
P160	$e + O_2^+ \rightarrow O + O(^1D)$	$2.7 \times 10^{-7} \times (300.0/Te)^{0.7} \times$ 0.40	[42]
P161	$e + O_2^+ \rightarrow O + O(^1S)$	$2.7 \times 10^{-7} \times (300.0/Te)^{0.7} \times$ 0.05	[42]

Tabela A.3: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P162	$e + NO^+ \rightarrow O + N$	$4.2 \times 10^{-7} \times (300.0/Te)^{0.85} \times 0.20$	[42]
P163	$e + NO^+ \rightarrow O + N(^2D)$	$4.2 \times 10^{-7} \times (300.0/Te)^{0.85} \times 0.80$	[42]
P164	$e + N_3^+ \rightarrow N_2 + N$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/Te)^{0.5}$	[42]
P165	$e + N_4^+ \rightarrow N_2 + N_2$	$2.3 \times 10^{-6} \times (300.0/Te)^{0.53}$	[42]
P166	$e + N_2O^+ \rightarrow N_2 + O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/Te)^{0.5}$	[42]
P167	$e + NO_2^+ \rightarrow NO + O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/Te)^{0.5}$	[42]
P168	$e + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2$	$1.4 \times 10^{-6} \times (300.0/Te)^{0.5}$	[42]
P169	$e + O_2^+ + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$1.3 \times 10^{-6} \times (300.0/Te)^{0.5}$	[42]
P170	$e + N^+ + e \rightarrow N + e$	$7.0 \times 10^{-20} \times (300.0/Te)^{4.5}$	[42]
P171	$e + O^+ + e \rightarrow O + e$	$7.0 \times 10^{-20} \times (300.0/Te)^{4.5}$	[42]
P172	$e + N^+ + AN \rightarrow N + AN$	$6.0 \times 10^{-27} \times (300.0/Te)^{1.5}$	[42]
P173	$e + O^+ + AN \rightarrow O + AN$	$6.0 \times 10^{-27} \times (300.0/Te)^{1.5}$	[42]
P174	$e + O_2 \rightarrow O^- + O$	BOLSIG $O_2 \rightarrow O^- + O$	[40]
P175	$e + NO_2 \rightarrow O^- + NO$	$1.0 \times 10^{-11}$	[42]
P176	$e + O + O_2 \rightarrow O^- + O_2$	$1.0 \times 10^{-31}$	[42]
P177	$e + O + O_2 \rightarrow O_2^- + O$	$1.0 \times 10^{-31}$	[42]
P178	$e + O_3 + AN \rightarrow O_3^- + AN$	$1.0 \times 10^{-31}$	[42]
P179	$e + NO + AN \rightarrow NO^- + AN$	$8.0 \times 10^{-31}$	[42]
P180	$e + N_2O + AN \rightarrow N_2O^- + AN$	$6.0 \times 10^{-33}$	[42]
P181	$e + O_2 + N_2 \rightarrow O_2^- + N_2$	$1.1 \times 10^{-31} \times (300.0/Te)^2 \times \exp(-70.0/Tgas) \times \exp(1500.0 \times (Te - Tgas)/(Te \times Tgas))$	[94]
P182	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$1.4 \times 10^{-10}$	[42]
P183	$O^- + N \rightarrow NO + e$	$2.6 \times 10^{-10}$	[42]
P184	$O^- + NO \rightarrow NO_2 + e$	$2.6 \times 10^{-10}$	[42]
P185	$O^- + N_2 \rightarrow N_2O + e$	$5.0 \times 10^{-13}$	[42]
P186	$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$	$5.0 \times 10^{-15}$	[42]
P187	$O^- + O_2(a^1) \rightarrow O_3 + e$	$3.0 \times 10^{-10}$	[42]
P188	$O^- + O_2(b^1) \rightarrow O + O_2 + e$	$6.9 \times 10^{-10}$	[42]
P189	$O^- + N_2(A^3) \rightarrow O + N_2 + e$	$2.2 \times 10^{-10}$	[42]
P190	$O^- + N_2(B^3) \rightarrow O + N_2 + e$	$1.9 \times 10^{-10}$	[42]
P191	$O^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$3.0 \times 10^{-10}$	[42]
P192	$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$	$1.5 \times 10^{-10}$	[42]
P193	$O_2^- + N \rightarrow NO_2 + e$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P194	$O_2^- + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$2.7 \times 10^{-10} \times (Te_{eff} N_2 / 300.0)^{0.5} \times \exp(-5590.0 / Te_{eff} N_2)$	[42]
P195	$O_2^- + O_2(a^1) \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$2.0 \times 10^{-10}$	[42]
P196	$O_2^- + O_2(b^1) \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$3.6 \times 10^{-10}$	[42]
P197	$O_2^- + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + e$	$1.9 \times 10^{-12} \times (Te_{eff} N_2 / 300.0)^{0.5} \times \exp(-4990.0 / Te_{eff} N_2)$	[42]
P198	$O_2^- + N_2(A^3) \rightarrow O_2 + N_2 + e$	$2.1 \times 10^{-9}$	[42]
P199	$O_2^- + N_2(B^3) \rightarrow O_2 + N_2 + e$	$2.5 \times 10^{-9}$	[42]
P200	$O_3^- + O \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$3.0 \times 10^{-10}$	[42]

Tabela A.4: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P201	$NO_- + N \rightarrow N_2O + e$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P202	$O_3^- + N \rightarrow N_2O + e$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P203	$N_2O^- + N \rightarrow NO + N_2 + e$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P204	$NO_2^- + N \rightarrow NO + NO + e$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P205	$NO_3^- + N \rightarrow NO + NO_2 + e$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P206	$NO^- + O \rightarrow NO_2 + e$	$1.5 \times 10^{-10}$	[42]
P207	$N_2O^- + O \rightarrow NO + NO + e$	$1.5 \times 10^{-10}$	[42]
P208	$NO_2^- + O \rightarrow NO + O_2 + e$	$1.5 \times 10^{-10}$	[42]
P209	$NO_3^- + O \rightarrow NO + O_3 + e$	$1.5 \times 10^{-10}$	[42]
P210	$O_3^- + N_2(A^3) \rightarrow O_3 + N_2 + e$	$2.1 \times 10^{-9}$	[42]
P211	$NO^- + N_2(A^3) \rightarrow NO + N_2 + e$	$2.1 \times 10^{-9}$	[42]
P212	$N_2O^- + N_2(A^3) \rightarrow N_2O + N_2 + e$	$2.1 \times 10^{-9}$	[42]
P213	$NO_2^- + N_2(A^3) \rightarrow NO_2 + N_2 + e$	$2.1 \times 10^{-9}$	[42]
P214	$NO_3^- + N_2(A^3) \rightarrow NO_3 + N_2 + e$	$2.1 \times 10^{-9}$	[42]
P215	$O_3^- + N_2(B^3) \rightarrow O_3 + N_2 + e$	$2.5 \times 10^{-9}$	[42]
P216	$NO^- + N_2(B^3) \rightarrow NO + N_2 + e$	$2.5 \times 10^{-9}$	[42]
P217	$N_2O^- + N_2(B^3) \rightarrow N_2O + N_2 + e$	$2.5 \times 10^{-9}$	[42]
P218	$NO_2^- + N_2(B^3) \rightarrow NO_2 + N_2 + e$	$2.5 \times 10^{-9}$	[42]
P219	$NO_3^- + N_2(B^3) \rightarrow NO_3 + N_2 + e$	$2.5 \times 10^{-9}$	[42]
P220	$N_2(A^3) \rightarrow N_2$	0.5	[42]
P221	$N_2(B^3) \rightarrow N_2(A^3)$	$1.34 \times 10^5$	[42]
P222	$N_2(a^1) \rightarrow N_2$	$1.0 \times 10^2$	[42]
P223	$N_2(C^3) \rightarrow N_2(B^3)$	$2.45 \times 10^7$	[42]
P224	$O_2(a^1) \rightarrow O_2$	$2.6 \times 10^{-4}$	[42]
P225	$O_2(b^1) \rightarrow O_2(a^1)$	$1.5 \times 10^{-3}$	[42]
P226	$O_2(b^1) \rightarrow O_2$	$8.5 \times 10^{-2}$	[42]
P227	$O_2(4.5eV) \rightarrow O_2$	11.0	[42]
P228	$N_2(A^3) + O \rightarrow NO + N(^2D)$	$7.0 \times 10^{-12}$	[42]
P229	$N_2(A^3) + O \rightarrow N_2 + O(^1S)$	$2.1 \times 10^{-11}$	[42]
P230	$N_2(A^3) + N \rightarrow N_2 + N$	$2.0 \times 10^{-12}$	[42]
P231	$N_2(A^3) + N \rightarrow N_2 + N(^2P)$	$4.0 \times 10^{-11} x (300.0/T_{gas})^{0.667}$	[42]
P232	$N_2(A^3) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O(^1D)$	$2.1 \times 10^{-12} x (T_{gas}/300.0)^{0.55}$	[42]
P233	$N_2(A^3) + O_2 \rightarrow N_2 + O_2(a^1)$	$2.0 \times 10^{-13} x (T_{gas}/300.0)^{0.55}$	[42]
P234	$N_2(A^3) + O_2 \rightarrow N_2 + O_2(b^1)$	$2.0 \times 10^{-13} x (T_{gas}/300.0)^{0.55}$	[42]
P235	$N_2(A^3) + O_2 \rightarrow N_2O + O$	$2.0 \times 10^{-14} x (T_{gas}/300.0)^{0.55}$	[42]
P236	$N_2(A^3) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	$3.0 \times 10^{-16}$	[42]
P237	$N_2(A^3) + NO \rightarrow N_2 + NO$	$6.9 \times 10^{-11}$	[42]
P238	$N_2(A^3) + N_2O \rightarrow N_2 + N + NO$	$1.0 \times 10^{-11}$	[42]
P239	$N_2(A^3) + NO_2 \rightarrow N_2 + O + NO$	$1.0 \times 10^{-12}$	[42]
P240	$N_2(A^3) + N_2(A^3) \rightarrow N_2 + N_2(B^3)$	$3.0 \times 10^{-10}$	[42]
P241	$N_2(A^3) + N_2(A^3) \rightarrow N_2 + N_2(C^3)$	$1.5 \times 10^{-10}$	[42]
P242	$N_2(B^3) + N_2 \rightarrow N_2(A^3) + N_2$	$3.0 \times 10^{-11}$	[42]
P243	$N_2(B^3) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	$2.0 \times 10^{-12}$	[42]

Tabela A.5: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P244	$N_2(B^3) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$3.0 \times 10^{-10}$	[42]
P245	$N_2(B^3) + NO \rightarrow N_2(A^3) + NO$	$2.4 \times 10^{-10}$	[42]
P246	$N_2(C^3) + N_2 \rightarrow N_2(a^1) + N_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	[42]
P247	$N_2(C^3) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O(^1S)$	$3.0 \times 10^{-10}$	[42]
P248	$N_2(a^1) + N_2 \rightarrow N_2(B^3) + N_2$	$1.9 \times 10^{-13}$	[42]
P249	$N_2(a^1) + O_2 \rightarrow N_2 + O + O$	$2.8 \times 10^{-11}$	[42]
P250	$N_2(a^1) + NO \rightarrow N_2 + N + O$	$3.6 \times 10^{-10}$	[42]
P251	$N_2(a^1) + N_2(A^3) \rightarrow N_4^+ + e$	$4.0 \times 10^{-12}$	[42]
P252	$N_2(a^1) + N_2(a^1) \rightarrow N_4^+ + e$	$1.0 \times 10^{-11}$	[42]
P253	$N + N + N_2 \rightarrow N_2(A^3) + N_2$	$1.7 \times 10^{-33}$	[42]
P254	$N + N + O_2 \rightarrow N_2(A^3) + O_2$	$1.7 \times 10^{-33}$	[42]
P255	$N + N + NO \rightarrow N_2(A^3) + NO$	$1.7 \times 10^{-33}$	[42]
P256	$N + N + N \rightarrow N_2(A^3) + N$	$1.0 \times 10^{-32}$	[42]
P257	$N + N + O \rightarrow N_2(A^3) + O$	$1.0 \times 10^{-32}$	[42]
P258	$N + N + N_2 \rightarrow N_2(B^3) + N_2$	$2.4 \times 10^{-33}$	[42]
P259	$N + N + O_2 \rightarrow N_2(B^3) + O_2$	$2.4 \times 10^{-33}$	[42]
P260	$N + N + NO \rightarrow N_2(B^3) + NO$	$2.4 \times 10^{-33}$	[42]
P261	$N + N + N \rightarrow N_2(B^3) + N$	$1.4 \times 10^{-32}$	[42]
P262	$N + N + O \rightarrow N_2(B^3) + O$	$1.4 \times 10^{-32}$	[42]
P263	$N(^2D) + O \rightarrow N + O(^1D)$	$4.0 \times 10^{-13}$	[42]
P264	$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$	$5.2 \times 10^{-12}$	[42]
P265	$N(^2D) + NO \rightarrow N_2 + O$	$1.8 \times 10^{-10}$	[42]
P266	$N(^2D) + N_2O \rightarrow NO + N_2$	$3.5 \times 10^{-12}$	[42]
P267	$N(^2D) + N_2 \rightarrow N + N_2$	$1.0 \times 10^{-13} \times \exp(-510.0/T_{gas})$	[95]
P268	$N(^2P) + N \rightarrow N + N$	$1.8 \times 10^{-12}$	[95]
P269	$N(^2P) + O \rightarrow N + O$	$1.0 \times 10^{-12}$	[42]
P270	$N(^2P) + N \rightarrow N(^2D) + N$	$6.0 \times 10^{-13}$	[95]
P271	$N(^2P) + N_2 \rightarrow N + N_2$	$6.0 \times 10^{-13}$	[95]
P272	$N(^2P) + N(^2D) \rightarrow N_2^+ + e$	$1.0 \times 10^{-13}$	[95]
P273	$N(^2P) + O_2 \rightarrow NO + O$	$2.6 \times 10^{-12}$	[94]
P274	$N(^2P) + NO \rightarrow N_2(A^3) + O$	$3.0 \times 10^{-11}$	[94]
P275	$O_2(a^1) + O \rightarrow O_2 + O$	$7.0 \times 10^{-16}$	[42]
P276	$O_2(a^1) + N \rightarrow NO + O$	$2.0 \times 10^{-14} \times \exp(-600.0/T_{gas})$	[42]
P277	$O_2(a^1) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$3.8 \times 10^{-18} \times \exp(-205.0/T_{gas})$	[42]
P278	$O_2(a^1) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$3.0 \times 10^{-21}$	[42]
P279	$O_2(a^1) + NO \rightarrow O_2 + NO$	$2.5 \times 10^{-11}$	[42]
P280	$O_2(a^1) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O(^1D)$	$5.2 \times 10^{-11} \times \exp(-2840.0/T_{gas})$	[42]
P281	$O_2(a^1) + O_2(a^1) \rightarrow O_2 + O_2(b^1)$	$7.0 \times 10^{-28} \times T_{gas}^{3.8} \times \exp(700.0/T_{gas})$	[42]
P282	$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2(a^1)$	$1.0 \times 10^{-11} \times \exp(-2300.0/T_{gas})$	[42]
P283	$O_2(b^1) + O \rightarrow O_2(a^1) + O$	$8.1 \times 10^{-14}$	[42]
P284	$O_2(b^1) + O \rightarrow O_2 + O(^1D)$	$3.4 \times 10^{-11} \times (300.0/T_{gas})^{0.1} \times \exp(-4200.0/T_{gas})$	[42]

Tabela A.6: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P285	$O_2(b^1) + O_2 \rightarrow O_2(a^1) + O_2$	$4.3 \times 10^{-22} \times T_{gas}^{2.4} \times \exp(-281.0/T_{gas})$	[42]
P286	$O_2(b^1) + N_2 \rightarrow O_2(a^1) + N_2$	$1.7 \times 10^{-15} \times (T_{gas}/300.0)$	[42]
P287	$O_2(b^1) + NO \rightarrow O_2(a^1) + NO$	$6.0 \times 10^{-14}$	[42]
P288	$O_2(b^1) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O$	$2.2 \times 10^{-11}$	[42]
P289	$O_2(4.5eV) + O \rightarrow O_2 + O(^1S)$	$9.0 \times 10^{-12}$	[42]
P290	$O_2(4.5eV) + O_2 \rightarrow O_2(b^1) + O_2(b^1)$	$3.0 \times 10^{-13}$	[42]
P291	$O_2(4.5eV) + N_2 \rightarrow O_2(b^1) + N_2$	$9.0 \times 10^{-15}$	[42]
P292	$O(^1D) + O \rightarrow O + O$	$8.0 \times 10^{-12}$	[42]
P293	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2$	$6.4 \times 10^{-12} \times \exp(67.0/T_{gas})$	[42]
P294	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(a^1)$	$1.0 \times 10^{-12}$	[42]
P295	$O(^1D) + O_2 \rightarrow O + O_2(b^1)$	$2.6 \times 10^{-11} \times \exp(67.0/T_{gas})$	[42]
P296	$O(^1D) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$2.3 \times 10^{-11}$	[42]
P297	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O + O$	$1.2 \times 10^{-10}$	[42]
P298	$O(^1D) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$1.2 \times 10^{-10}$	[42]
P299	$O(^1D) + NO \rightarrow O_2 + N$	$1.7 \times 10^{-10}$	[42]
P300	$O(^1D) + N_2O \rightarrow NO + NO$	$7.2 \times 10^{-11}$	[42]
P301	$O(^1D) + N_2O \rightarrow O_2 + N_2$	$4.4 \times 10^{-11}$	[42]
P302	$O(^1S) + O \rightarrow O(^1D) + O$	$5.0 \times 10^{-11} \times \exp(-300.0/T_{gas})$	[94]
P303	$O(^1S) + N \rightarrow O + N$	$1.0 \times 10^{-12}$	[94]
P304	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O(^1D) + O_2$	$1.3 \times 10^{-12} \times \exp(-850.0/T_{gas})$	[94]
P305	$O(^1S) + O_2 \rightarrow O + O + O$	$3.0 \times 10^{-12} \times \exp(-850.0/T_{gas})$	[94]
P306	$O(^1S) + N_2 \rightarrow O + N_2$	$1.0 \times 10^{-17}$	[94]
P307	$O(^1S) + O_2(a^1) \rightarrow O + O_2(4.5eV)$	$1.1 \times 10^{-10}$	[94]
P308	$O(^1S) + O_2(a^1) \rightarrow O(^1D) + O_2(b^1)$	$2.9 \times 10^{-11}$	[94]
P309	$O(^1S) + O_2(a^1) \rightarrow O + O + O$	$3.2 \times 10^{-11}$	[94]
P310	$O(^1S) + NO \rightarrow O + NO$	$2.9 \times 10^{-10}$	[94]
P311	$O(^1S) + NO \rightarrow O(^1D) + NO$	$5.1 \times 10^{-10}$	[94]
P312	$O(^1S) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$2.9 \times 10^{-10}$	[94]
P313	$O(^1S) + O_3 \rightarrow O_2 + O + O(^1D)$	$2.9 \times 10^{-10}$	[94]
P314	$O(^1S) + N_2O \rightarrow O + N_2O$	$6.3 \times 10^{-12}$	[94]
P315	$O(^1S) + N_2O \rightarrow O(^1D) + N_2O$	$3.1 \times 10^{-12}$	[94]
P316	$N + NO \rightarrow O + N_2 + 3.258eV$	$1.8 \times 10^{-11} \times (T_{gas}/300.0)^{0.5}$	[42]
P317	$N + O_2 \rightarrow O + NO + 1.372eV$	$3.2 \times 10^{-12} \times (T_{gas}/300.0) \times \exp(-3150.0/T_{gas})$	[42]
P318	$N + NO_2 \rightarrow O + O + N_2$	$9.1 \times 10^{-13}$	[42]
P319	$N + NO_2 \rightarrow O + N_2O$	$3.0 \times 10^{-12}$	[42]
P320	$N + NO_2 \rightarrow N_2 + O_2$	$7.0 \times 10^{-13}$	[42]
P321	$N + NO_2 \rightarrow NO + NO + 3.355eV$	$2.3 \times 10^{-12}$	[42]
P322	$O + N_2 + 3.258eV \rightarrow N + NO$	$3.0 \times 10^{-10} \times \exp(-38370.0/T_{gas})$	[42]
P323	$O + NO + 1.372eV \rightarrow N + O_2$	$7.5 \times 10^{-12} \times (T_{gas}/300.0) \times \exp(-19500.0/T_{gas})$	[42]
P324	$O + NO \rightarrow NO_2$	$4.2 \times 10^{-18}$	[42]
P325	$O + N_2O \rightarrow N_2 + O_2 + 3.423eV$	$8.3 \times 10^{-12} \times \exp(-14000.0/T_{gas})$	[42]

Tabela A.7: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3 s^{-1}, cm^6 s^{-1})$ ]	Referência
P326	$O + N_2O \rightarrow NO + NO + 1.537eV$	$1.5 \times 10^{-10} \times \exp(-14090.0/T_{gas})$	[42]
P327	$O + NO_2 \rightarrow NO + O_2 + 1.983eV$	$9.1 \times 10^{-12} \times (T_{gas}/300.0)^{0.18}$	[42]
P328	$O + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	[42]
P329	$N_2 + O_2 + 3.423eV \rightarrow O + N_2O$	$2.5 \times 10^{-10} \times \exp(-50390.0/T_{gas})$	[42]
P330	$NO + NO + 3.355eV \rightarrow N + NO_2$	$3.3 \times 10^{-16} \times (300.0/T_{gas})^{0.5} \times \exp(-39200.0/T_{gas})$	[42]
P331	$NO + NO + 1.537eV \rightarrow O + N_2O$	$2.2 \times 10^{-12} \times \exp(-32100.0/T_{gas})$	[42]
P332	$NO + NO \rightarrow N_2 + O_2$	$5.1 \times 10^{-13} \times \exp(-33660.0/T_{gas})$	[42]
P333	$NO + O_2 + 1.983eV \rightarrow O + NO_2$	$2.8 \times 10^{-12} \times \exp(-23400.0/T_{gas})$	[42]
P334	$NO + O_3 \rightarrow O_2 + NO_2 + 2.061eV$	$2.5 \times 10^{-13} \times \exp(-765.0/T_{gas})$	[42]
P335	$NO + N_2O \rightarrow N_2 + NO_2$	$4.6 \times 10^{-10} \times \exp(-25170.0/T_{gas})$	[42]
P336	$NO + NO_3 \rightarrow NO_2 + NO_2 + 0.995eV$	$1.7 \times 10^{-11}$	[42]
P337	$O_2 + O_2 \rightarrow O + O_3$	$2.0 \times 10^{-11} \times \exp(-49800.0/T_{gas})$	[42]
P338	$O_2 + NO_2 + 2.061eV \rightarrow NO + O_3$	$2.8 \times 10^{-12} \times \exp(-25400.0/T_{gas})$	[42]
P339	$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO + NO + O_2$	$3.3 \times 10^{-12} \times \exp(-13500.0/T_{gas})$	[42]
P340	$NO_2 + NO_2 + 0.995eV \rightarrow NO + NO_3$	$4.5 \times 10^{-10} \times \exp(-18500.0/T_{gas})$	[42]
P341	$NO_2 + O_3 \rightarrow O_2 + NO_3 + 1.066eV$	$1.2 \times 10^{-13} \times \exp(-2450.0/T_{gas})$	[42]
P342	$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$	$2.3 \times 10^{-13} \times \exp(-1600.0/T_{gas})$	[42]
P343	$NO_3 + O_2 + 1.066eV \rightarrow NO_2 + O_3$	$1.5 \times 10^{-12} \times \exp(-15020.0/T_{gas})$	[42]
P344	$NO_3 + NO_3 \rightarrow O_2 + NO_2 + NO_2$	$4.3 \times 10^{-12} \times \exp(-3850.0/T_{gas})$	[42]
P345	$N + N + 5.804eV \rightarrow N_2^+ + e$	$2.7 \times 10^{-11} \times \exp(-6.74 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P346	$N + O + 1.779eV \rightarrow NO^+ + e$	$1.6 \times 10^{-12} \times (T_{gas}/300.0)^{0.5} \times (0.19 + 8.6 \times T_{gas}) \times \exp(-32000.0/T_{gas})$	[42]
P347	$N_2 + N_2 + 9.7981256eV \rightarrow N + N + N_2$	$5.4 \times 10^{-8} \times (1.0 - \exp(-3354.0/T_{gas})) \times \exp(-113200.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]
P348	$N_2 + O_2 + 9.7981256eV \rightarrow N + N + O_2$	$5.4 \times 10^{-8} \times (1.0 - \exp(-3354.0/T_{gas})) \times \exp(-113200.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]
P349	$N_2 + NO + 9.7981256eV \rightarrow N + N + NO$	$5.4 \times 10^{-8} \times (1.0 - \exp(-3354.0/T_{gas})) \times \exp(-113200.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]
P350	$N_2 + O + 9.7981256eV \rightarrow N + N + O$	$5.4 \times 10^{-8} \times (1.0 - \exp(-3354.0/T_{gas})) \times \exp(-113200.0/T_{gas}) \times 6.6$	[42]
P351	$N_2 + N + 9.7981256eV \rightarrow N + N + N$	$5.4 \times 10^{-8} \times (1.0 - \exp(-3354.0/T_{gas})) \times \exp(-113200.0/T_{gas}) \times 6.6$	[42]
P352	$O_2 + N_2 + 5.166454eV \rightarrow O + O + N_2$	$6.1 \times 10^{-9} \times (1.0 - \exp(-2240.0/T_{gas})) \times \exp(-59380.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]

Tabela A.8: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P353	$O_2 + O_2 + 5.166454eV \rightarrow O + O + O_2$	$6.1 \times 10^{-9} \times (1.0 - \exp(-2240.0/T_{gas})) \times \exp(-59380.0/T_{gas}) \times 5.9$	[42]
P354	$O_2 + O + 5.166454eV \rightarrow O + O + O$	$6.1 \times 10^{-9} \times (1.0 - \exp(-2240.0/T_{gas})) \times \exp(-59380.0/T_{gas}) \times 21.0$	[42]
P355	$O_2 + N + 5.166454eV \rightarrow O + O + N$	$6.1 \times 10^{-9} \times (1.0 - \exp(-2240.0/T_{gas})) \times \exp(-59380.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]
P356	$O_2 + NO + 5.166454eV \rightarrow O + O + NO$	$6.1 \times 10^{-9} \times (1.0 - \exp(-2240.0/T_{gas})) \times \exp(-59380.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]
P357	$NO + N_2 + 6.53882eV \rightarrow N + O + N_2$	$8.7 \times 10^{-9} \times \exp(-75994.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]
P358	$NO + O_2 + 6.53882eV \rightarrow N + O + O_2$	$8.7 \times 10^{-9} \times \exp(-75994.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]
P359	$NO + O + 6.53882eV \rightarrow N + O + O$	$8.7 \times 10^{-9} \times \exp(-75994.0/T_{gas}) \times 20.0$	[42]
P360	$NO + N + 6.53882eV \rightarrow N + O + N$	$8.7 \times 10^{-9} \times \exp(-75994.0/T_{gas}) \times 20.0$	[42]
P361	$NO + NO + 6.53882eV \rightarrow N + O + NO$	$8.7 \times 10^{-9} \times \exp(-75994.0/T_{gas}) \times 20.0$	[42]
P362	$O_3 + N_2 + 1.122eV \rightarrow O_2 + O + N_2$	$6.6 \times 10^{-10} \times \exp(-11600.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]
P363	$O_3 + O_2 + 1.122eV \rightarrow O_2 + O + O_2$	$6.6 \times 10^{-10} \times \exp(-11600.0/T_{gas}) \times 0.38$	[42]
P364	$O_3 + N + 1.122eV \rightarrow O_2 + O + N$	$6.6 \times 10^{-10} \times \exp(-11600.0/T_{gas}) \times 6.3 \times \exp(170.0/T_{gas})$	[42]
P365	$O_3 + O + 1.122eV \rightarrow O_2 + O + O$	$6.6 \times 10^{-10} \times \exp(-11600.0/T_{gas}) \times 6.3 \times \exp(170.0/T_{gas})$	[42]
P366	$N_2O + N_2 + 1.743eV \rightarrow N_2 + O + N_2$	$1.2 \times 10^{-8} \times 300.0/T_{gas} \times \exp(-29000.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]
P367	$N_2O + O_2 + 1.743eV \rightarrow N_2 + O + O_2$	$1.2 \times 10^{-8} \times 300.0/T_{gas} \times \exp(-29000.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]
P368	$N_2O + NO + 1.743eV \rightarrow N_2 + O + NO$	$1.2 \times 10^{-8} \times 300.0/T_{gas} \times \exp(-29000.0/T_{gas}) \times 2.0$	[42]
P369	$N_2O + N_2O + 1.743eV \rightarrow N_2 + O + N_2O$	$1.2 \times 10^{-8} \times 300.0/T_{gas} \times \exp(-29000.0/T_{gas}) \times 4.0$	[42]
P370	$NO_2 + N_2 + 3.183eV \rightarrow NO + O + N_2$	$6.8 \times 10^{-6} \times 300.0/T_{gas}^2 \times \exp(-36180.0/T_{gas}) \times 1.0$	[42]
P371	$NO_2 + O_2 + 3.183eV \rightarrow NO + O + O_2$	$6.8 \times 10^{-6} \times 300.0/T_{gas}^2 \times \exp(-36180.0/T_{gas}) \times 0.78$	[42]

Tabela A.9: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P372	$NO_2 + NO + 3.183eV \rightarrow NO + O + NO$	$6.8 \times 10^{-6} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-36180.0/Tgas) \times 7.8$	[42]
P373	$NO_2 + NO_2 + 3.183eV \rightarrow NO + O + NO_2$	$6.8 \times 10^{-6} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-36180.0/Tgas) \times 5.9$	[42]
P374	$NO_3 + N_2 + 2.188eV \rightarrow NO_2 + O + N_2$	$3.1 \times 10^{-5} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-25000.0/Tgas) \times 1.0$	[42]
P375	$NO_3 + O_2 + 2.188eV \rightarrow NO_2 + O + O_2$	$3.1 \times 10^{-5} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-25000.0/Tgas) \times 1.0$	[42]
P376	$NO_3 + NO + 2.188eV \rightarrow NO_2 + O + NO$	$3.1 \times 10^{-5} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-25000.0/Tgas) \times 1.0$	[42]
P377	$NO_3 + N + 2.188eV \rightarrow NO_2 + O + N$	$3.1 \times 10^{-5} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-25000.0/Tgas) \times 10.0$	[42]
P378	$NO_3 + O + 2.188eV \rightarrow NO_2 + O + O$	$3.1 \times 10^{-5} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-25000.0/Tgas) \times 10.0$	[42]
P379	$NO_3 + N_2 + 0.205eV \rightarrow NO + O_2 + N_2$	$6.2 \times 10^{-5} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-25000.0/Tgas) \times 1.0$	[42]
P380	$NO_3 + O_2 + 0.205eV \rightarrow NO + O_2 + O_2$	$6.2 \times 10^{-5} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-25000.0/Tgas) \times 1.0$	[42]
P381	$NO_3 + NO + 0.205eV \rightarrow NO + O_2 + NO$	$6.2 \times 10^{-5} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-25000.0/Tgas) \times 1.0$	[42]
P382	$NO_3 + N + 0.205eV \rightarrow NO + O_2 + N$	$6.2 \times 10^{-5} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-25000.0/Tgas) \times 12.0$	[42]
P383	$NO_3 + O + 0.205eV \rightarrow NO + O_2 + O$	$6.2 \times 10^{-5} \times 300.0/Tgas)^2 \times \exp(-25000.0/Tgas) \times 12.0$	[42]
P384	$N_2O_5 + AN + 0.964eV \rightarrow NO_2 + NO_3 + AN$	$2.1 \times 10^{-11} \times 300.0/Tgas)^{4.4} \times \exp(-11080.0/Tgas)$	[42]
P385	$N + N + N_2 \rightarrow N_2 + N_2 + 9.7981256eV$	$\max(8.3 \times 10^{-34} \times \exp(500.0/Tgas), 1.9 \times 10^{-33})$	[42]
P386	$N + N + O_2 \rightarrow N_2 + O_2 + 9.7981256eV$	$1.8 \times 10^{-33} \times \exp(435.0/Tgas) \times 1.0$	[42]
P387	$N + N + NO \rightarrow N_2 + NO + 9.7981256eV$	$1.8 \times 10^{-33} \times \exp(435.0/Tgas) \times 1.0$	[42]
P388	$N + N + N \rightarrow N_2 + N + 9.7981256eV$	$1.8 \times 10^{-33} \times \exp(435.0/Tgas) \times 3.0$	[42]
P389	$N + N + O \rightarrow N_2 + O + 9.7981256eV$	$1.8 \times 10^{-33} \times \exp(435.0/Tgas) \times 3.0$	[42]
P390	$O + O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + 5.166454eV$	$\max(2.8 \times 10^{-33} \times \exp(720.0/Tgas), 1.0 \times 10^{-33} \times (300.0/Tgas)^{0.41})$	[42]
P391	$O + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2 + 5.166454eV$	$4.0 \times 10^{-33} \times \exp(300.0/Tgas)^{0.41} \times 1.0$	[42]
P392	$O + O + N \rightarrow O_2 + N + 5.166454eV$	$4.0 \times 10^{-33} \times \exp(300.0/Tgas)^{0.41} \times 0.8$	[42]
P393	$O + O + O \rightarrow O_2 + O + 5.166454eV$	$4.0 \times 10^{-33} \times \exp(300.0/Tgas)^{0.41} \times 3.6$	[42]
P394	$O + O + NO \rightarrow O_2 + NO + 5.166454eV$	$4.0 \times 10^{-33} \times \exp(300.0/Tgas)^{0.41} \times 0.17$	[42]



Tabela A.10: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P395	$N + O + N_2 \rightarrow NO + N_2 + 6.53882eV$	$1.0 \times 10^{-32} \times \exp(300.0/T_{gas})^{0.5}$	[42]
P396	$N + O + O_2 \rightarrow NO + O_2 + 6.53882eV$	$1.0 \times 10^{-32} \times \exp(300.0/T_{gas})^{0.5}$	[42]
P397	$N + O + N \rightarrow NO + N + 6.53882eV$	$1.8 \times 10^{-31} \times \exp(300.0/T_{gas})$	[42]
P398	$N + O + O \rightarrow NO + O + 6.53882eV$	$1.8 \times 10^{-31} \times \exp(300.0/T_{gas})$	[42]
P399	$N + O + NO \rightarrow NO + NO + 6.53882eV$	$1.8 \times 10^{-31} \times \exp(300.0/T_{gas})$	[42]
P400	$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2 + 1.122eV$	$\max(5.8 \times 10^{-34} \times (300.0/T_{gas})^{2.8}, 5.4 \times 10^{-34} \times (300.0/T_{gas})^{1.9})$	[42]
P401	$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2 + 1.122eV$	$7.6 \times 10^{-34} \times \exp(300.0/T_{gas})^{1.9}$	[42]
P402	$O + O_2 + NO \rightarrow O_3 + NO + 1.122eV$	$7.6 \times 10^{-34} \times \exp(300.0/T_{gas})^{1.9}$	[42]
P403	$O + O_2 + N \rightarrow O_3 + N + 1.122eV$	$\min(3.9 \times 10^{-33} \times (300.0/T_{gas})^{1.9}, 1.1 \times 10^{-34} \times \exp(1060.0/T_{gas}))$	[42]
P404	$O + O_2 + O \rightarrow O_3 + O + 1.122eV$	$\min(3.9 \times 10^{-33} \times (300.0/T_{gas})^{1.9}, 1.1 \times 10^{-34} \times \exp(1060.0/T_{gas}))$	[42]
P405	$O + N_2 + AN \rightarrow N_2O + AN + 1.743eV$	$3.9 \times 10^{-35} \times \exp(-10400.0/T_{gas})$	[42]
P406	$O + NO + N_2 \rightarrow NO_2 + N_2 + 3.183eV$	$1.2 \times 10^{-31} \times \exp(300.0/T_{gas})^{1.8} \times 1.0$	[42]
P407	$O + NO + O_2 \rightarrow NO_2 + O_2 + 3.183eV$	$1.2 \times 10^{-31} \times \exp(300.0/T_{gas})^{1.8} \times 0.78$	[42]
P408	$O + NO + NO \rightarrow NO_2 + NO + 3.183eV$	$1.2 \times 10^{-31} \times \exp(300.0/T_{gas})^{1.8} \times 0.78$	[42]
P409	$O + NO_2 + N_2 \rightarrow NO_3 + N_2 + 2.188eV$	$8.9 \times 10^{-32} \times \exp(300.0/T_{gas})^2 \times 1.0$	[42]
P410	$O + NO_2 + O_2 \rightarrow NO_3 + O_2 + 2.188eV$	$8.9 \times 10^{-32} \times \exp(300.0/T_{gas})^2 \times 1.0$	[42]
P411	$O + NO_2 + N \rightarrow NO_3 + N + 2.188eV$	$8.9 \times 10^{-32} \times \exp(300.0/T_{gas})^2 \times 13.0$	[42]
P412	$O + NO_2 + O \rightarrow NO_3 + O + 2.188eV$	$8.9 \times 10^{-32} \times \exp(300.0/T_{gas})^2 \times 13.0$	[42]
P413	$O + NO_2 + NO \rightarrow NO_3 + NO + 2.188eV$	$8.9 \times 10^{-32} \times \exp(300.0/T_{gas})^2 \times 2.4$	[42]
P414	$NO_2 + NO_3 + AN \rightarrow N_2O_5 + AN + 0.964eV$	$3.7 \times 10^{-30} \times \exp(300.0/T_{gas})^{4.1}$	[42]
P415	$N^+ + O \rightarrow N + O^+$	$1.0 \times 10^{-12}$	[42]
P416	$N^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N$	$2.8 \times 10^{-10}$	[42]
P417	$N^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + O$	$2.5d \times 10^{-10}$	[42]
P418	$N^+ + O_2 \rightarrow O^+ + NO$	$2.8d \times 10^{-11}$	[42]
P419	$N^+ + O_3 \rightarrow NO^+ + O_2$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P420	$N^+ + NO \rightarrow NO^+ + N$	$8.0 \times 10^{-10}$	[42]
P421	$N^+ + NO \rightarrow N_2^+ + O$	$3.0 \times 10^{-12}$	[42]
P422	$N^+ + NO \rightarrow O^+ + N_2$	$1.0 \times 10^{-12}$	[42]
P423	$N^+ + N_2O \rightarrow NO^+ + N_2$	$5.5 \times 10^{-10}$	[42]
P424	$O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$	$(1.5 - 2.0 \times 10^{-3} \times T_{eff}N + 9.6 \times 10^{-7} \times T_{eff}N^2) \times 1.0 \times 10^{-12}$	[42]
P425	$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	$2.0 \times 10^{-11} \times (300.0/T_{eff}N)^{0.5}$	[42]
P426	$O^+ + O_3 \rightarrow O_2^+ + O_2$	$1.0 \times 10^{-10}$	[42]

Tabela A.11: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3 s^{-1}, cm^6 s^{-1})$ ]	Referência
P427	$O^+ + NO \rightarrow NO^+ + O$	$2.4 \times 10^{-11}$	[42]
P428	$O^+ + NO \rightarrow O_2^+ + N$	$3.0 \times 10^{-12}$	[42]
P429	$O^+ + N(^2D) \rightarrow N^+ + O$	$1.3 \times 10^{-10}$	[42]
P430	$O^+ + N_2O \rightarrow NO^+ + NO$	$2.3 \times 10^{-10}$	[42]
P431	$O^+ + N_2O \rightarrow N_2O^+ + O$	$2.2 \times 10^{-10}$	[42]
P432	$O^+ + N_2O \rightarrow O_2^+ + N_2$	$2.0 \times 10^{-11}$	[42]
P433	$O^+ + NO_2 \rightarrow NO_2^+ + O$	$1.6 \times 10^{-9}$	[42]
P434	$N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$	$6.0 \times 10^{-11} \times (300.0/TeffN_2)^{0.5}$	[42]
P435	$N_2^+ + O \rightarrow NO^+ + N$	$1.3 \times 10^{-10} \times (300.0/TeffN_2)^{0.5}$	[42]
P436	$N_2^+ + O_3 \rightarrow O_2^+ + O + N_2$	$1.0 \times 10^{-10}$	[42]
P437	$N_2^+ + N \rightarrow N^+ + N_2$	$7.2 \times 10^{-13} \times (TeffN_2/300.0)$	[42]
P438	$N_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + N_2$	$3.3 \times 10^{-10}$	[42]
P439	$N_2^+ + N_2O \rightarrow N_2O^+ + N_2$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P440	$N_2^+ + N_2O \rightarrow NO^+ + N + N_2$	$4.0 \times 10^{-10}$	[42]
P441	$O_2^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + NO$	$1.0 \times 10^{-17}$	[42]
P442	$O_2^+ + N \rightarrow NO^+ + O$	$1.2 \times 10^{-10}$	[42]
P443	$O_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + O_2$	$6.3 \times 10^{-10}$	[42]
P444	$O_2^+ + NO_2 \rightarrow NO^+ + O_3$	$1.0 \times 10^{-11}$	[42]
P445	$O_2^+ + NO_2 \rightarrow NO_2^+ + O_2$	$6.6 \times 10^{-10}$	[42]
P446	$N_3^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N + N_2$	$2.3 \times 10^{-11}$	[42]
P447	$N_3^+ + O_2 \rightarrow NO_2^+ + N_2$	$4.4 \times 10^{-11}$	[42]
P448	$N_3^+ + N \rightarrow N_2^+ + N_2$	$6.6 \times 10^{-11}$	[42]
P449	$N_3^+ + NO \rightarrow NO^+ + N + N_2$	$7.0 \times 10^{-11}$	[42]
P450	$N_3^+ + NO \rightarrow N_2O^+ + N_2$	$7.0 \times 10^{-11}$	[42]
P451	$NO_2^+ + NO \rightarrow NO^+ + NO_2$	$2.9 \times 10^{-10}$	[42]
P452	$N_2O^+ + NO \rightarrow NO^+ + N_2O$	$2.9 \times 10^{-10}$	[42]
P453	$N_4^+ + N_2 \rightarrow N_2^+ + N_2 + N_2$	$\min(2.1 \times 10^{-16} \times \exp(TeffN_4/121.0), 1.0 \times 10^{-10})$	[42]
P454	$N_4^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2 + N_2$	$2.5 \times 10^{-10}$	[42]
P455	$N_4^+ + O \rightarrow O^+ + N_2 + N_2$	$2.5 \times 10^{-10}$	[42]
P456	$N_4^+ + N \rightarrow N^+ + N_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	[42]
P457	$N_4^+ + NO \rightarrow NO^+ + N_2 + N_2$	$4.0 \times 10^{-10}$	[42]
P458	$O_4^+ + N_2 \rightarrow O_2^+ N_2 + O_2$	$4.6 \times 10^{-12} \times (TeffN_4/300.0)^{2.5} \times \exp(-2650.0/TeffN_4)$	[42]
P459	$O_4^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$	$3.3 \times 10^{-6} \times (300.0/TeffN_4)^4 \times \exp(-5030.0/TeffN_4)$	[42]
P460	$O_4^+ + O_2(a^1) \rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-10}$	[42]
P461	$O_4^+ + O_2(b^1) \rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-10}$	[42]
P462	$O_4^+ + O \rightarrow O_2^+ + O_3$	$3.0 \times 10^{-10}$	[42]
P463	$O_4^+ + NO \rightarrow NO^+ + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-10}$	[42]
P464	$O_2^+ N_2 + N_2 \rightarrow O_2^+ + N_2 + N_2$	$1.1 \times 10^{-6} \times (300.0/TeffN_4)^{5.3} \times \exp(-2360.0/TeffN_4)$	[42]
P465	$O_2^+ N_2 + O_2 \rightarrow O_4^+ + N_2$	$1.0 \times 10^{-9}$	[42]
P466	$N^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_3^+ + N_2$	$1.7 \times 10^{-29} \times (300.0/TeffN)^{2.1}$	[42]

Tabela A.12: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P467	$N^+ + O + AN \rightarrow NO^+ + AN$	$1.0 \times 10^{-29}$	[42]
P468	$N^+ + N + AN \rightarrow N_2^+ + AN$	$1.0 \times 10^{-29}$	[42]
P469	$O^+ + N_2 + AN \rightarrow NO^+ + N + AN$	$6.0 \times 10^{-29} \times (300.0/TeffN)^2$	[42]
P470	$O^+ + O + AN \rightarrow O_2^+ + AN$	$1.0 \times 10^{-29}$	[42]
P471	$O^+ + N + AN \rightarrow NO^+ + AN$	$1.0 \times 10^{-29}$	[42]
P472	$N_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow N_4^+ + N_2$	$5.2 \times 10^{-29} \times (300.0/TeffN_2)^{2.2}$	[42]
P473	$N_2^+ + N + N_2 \rightarrow N_3^+ + N_2$	$9.0 \times 10^{-30} \times \exp(400.0/TeffN_2)$	[42]
P474	$O_2^+ + O_2 + O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$	$2.4 \times 10^{-30} \times (300.0/TeffN_2)^{3.2}$	[42]
P475	$O_2^+ + N_2 + N_2 \rightarrow O_2^+N_2 + N_2$	$9.0 \times 10^{-31} \times (300.0/TeffN_2)^2$	[42]
P476	$O^- + O_2(a^1) \rightarrow O_2^- + O$	$1.0 \times 10^{-10}$	[42]
P477	$O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O$	$8.0 \times 10^{-10}$	[42]
P478	$O^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O$	$1.2 \times 10^{-9}$	[42]
P479	$O^- + N_2O \rightarrow NO^- + NO$	$2.0 \times 10^{-10}$	[42]
P480	$O^- + N_2O \rightarrow N_2O^- + O$	$2.0 \times 10^{-12}$	[42]
P481	$O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$	$3.3 \times 10^{-10}$	[42]
P482	$O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$	$3.5 \times 10^{-10}$	[42]
P483	$O_2^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_2$	$7.0 \times 10^{-10}$	[42]
P484	$O_2^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P485	$O_3^- + O \rightarrow O_2^- + O_2$	$1.0 \times 10^{-11}$	[42]
P486	$O_3^- + NO \rightarrow NO_3^- + O$	$1.0 \times 10^{-11}$	[42]
P487	$O_3^- + NO \rightarrow NO_2^- + O_2$	$2.6 \times 10^{-12}$	[42]
P488	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + O_3$	$7.0 \times 10^{-11}$	[42]
P489	$O_3^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + O_2$	$2.0 \times 10^{-11}$	[42]
P490	$O_3^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + O_3$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P491	$NO^- + O_2 \rightarrow O_2^- + NO$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P492	$NO^- + NO_2 \rightarrow NO_2^- + NO$	$7.4 \times 10^{-10}$	[42]
P493	$NO^- + N_2O \rightarrow NO_2^- + N_2$	$2.8 \times 10^{-14}$	[42]
P494	$NO_2^- + O_3 \rightarrow NO_3^- + O_2$	$1.8 \times 10^{-11}$	[42]
P495	$NO_2^- + NO_2 \rightarrow NO_3^- + NO$	$4.0 \times 10^{-12}$	[42]
P496	$NO_2^- + NO_3 \rightarrow NO_3^- + NO_2$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P497	$NO_2^- + N_2O_5 \rightarrow NO_3^- + NO_2 + NO_2$	$7.0 \times 10^{-10}$	[42]
P498	$NO_3^- + NO \rightarrow NO_2^- + NO_2$	$3.0 \times 10^{-15}$	[42]
P499	$O_4^- + N_2 \rightarrow O_2^- + O_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-10} \times \exp(-1044.0/TeffN_4)$	x [42]
P500	$O_4^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-10} \times \exp(-1044.0/TeffN_4)$	x [42]
P501	$O_4^- + O \rightarrow O_3^- + O_2$	$4.0 \times 10^{-10}$	[42]
P502	$O_4^- + O \rightarrow O^- + O_2 + O_2$	$3.0 \times 10^{-10}$	[42]
P503	$O_4^- + O_2(a^1) \rightarrow O_2^- + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-10}$	[42]
P504	$O_4^- + O_2(b^1) \rightarrow O_2^- + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-10}$	[42]
P505	$O_4^- + NO \rightarrow NO_3^- + O_2$	$2.5 \times 10^{-10}$	[42]
P506	$O^- + O_2 + AN \rightarrow O_3^- + AN$	$1.1 \times 10^{-30} \times \exp(300.0/TeffN)$	[42]
P507	$O^- + NO + AN \rightarrow NO_2^- + AN$	$1.0 \times 10^{-29}$	[42]
P508	$O_2^- + O_2 + AN \rightarrow O_4^- + AN$	$3.5 \times 10^{-31} \times \exp(300.0/TeffN_2)$	[94]

Tabela A.13: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P509	$O^- + N^+ \rightarrow O + N$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P510	$O^- + N_2^+ \rightarrow O + N_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P511	$O + N_2 \rightarrow O + O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P512	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P513	$O^- + NO^+ \rightarrow O + NO$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P514	$O^- + N_2O^+ \rightarrow O + N_2O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P515	$O^- + NO_2^+ \rightarrow O + NO_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P516	$O_2^- + N^+ \rightarrow O_2 + N$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P517	$O_2^- + N_2^+ \rightarrow O_2 + N_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P518	$O_2^- + O^+ \rightarrow O_2 + O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P519	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P520	$O_2^- + NO^+ \rightarrow O_2 + NO$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P521	$O_2^- + N_2O^+ \rightarrow O_2 + N_2O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P522	$O_2^- + NO_2^+ \rightarrow O_2 + NO_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P523	$O_3^- + N^+ \rightarrow O_3 + N$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P524	$O_3^- + N_2^+ \rightarrow O_3 + N_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P525	$O_3^- + O^+ \rightarrow O_3 + O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P526	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow O_3 + O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P527	$O_3^- + NO^+ \rightarrow O_3 + NO$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P528	$O_3^- + N_2O^+ \rightarrow O_3 + N_2O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P529	$O_3^- + NO_2^+ \rightarrow O_3 + NO_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P530	$NO^- + N^+ \rightarrow NO + N$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P531	$NO^- + N_2^+ \rightarrow NO + N_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P532	$NO^- + O^+ \rightarrow NO + O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P533	$NO^- + O_2^+ \rightarrow NO + O_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P534	$NO^- + NO^+ \rightarrow NO + NO$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P535	$NO^- + N_2O^+ \rightarrow NO + N_2O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P536	$NO^- + NO_2^+ \rightarrow NO + NO_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P537	$N_2O^- + N^+ \rightarrow N_2O + N$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P538	$N_2O^- + N_2^+ \rightarrow N_2O + N_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P539	$N_2O^- + O^+ \rightarrow N_2O + O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P540	$N_2O^- + O_2^+ \rightarrow N_2O + O_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P541	$N_2O^- + NO^+ \rightarrow N_2O + NO$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P542	$N_2O^- + N_2O^+ \rightarrow N_2O + N_2O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P543	$N_2O^- + NO_2^+ \rightarrow N_2O + NO_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P544	$NO_2^- + N^+ \rightarrow NO_2 + N$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P545	$NO_2^- + N_2^+ \rightarrow NO_2 + N_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P546	$NO_2^- + O^+ \rightarrow NO_2 + O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P547	$NO_2^- + O_2^+ \rightarrow NO_2 + O_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P548	$NO_2^- + O_2^+ \rightarrow NO_2 + O_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P549	$NO_2^- + N_2O^+ \rightarrow NO_2 + N_2O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P550	$NO_2^- + NO_2^+ \rightarrow NO_2 + NO_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P551	$NO_3^- + N^+ \rightarrow NO_3 + N$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P552	$NO_3^- + N_2^+ \rightarrow NO_3 + N_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]

Tabela A.14: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P553	$NO_3^- + O^+ \rightarrow NO_3 + O$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P554	$NO_3^- + O_2^+ \rightarrow NO_3 + O_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P555	$NO_3^- + NO^+ \rightarrow NO_3 + NO$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P556	$NO_3^- + N_2O^+ \rightarrow NO_3 + N_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P557	$NO_3^- + NO_2^+ \rightarrow NO_3 + NO_2$	$2.0 \times 10^{-7} \times (300.0/TionN)^{0.5}$	[94]
P558	$O^- + N_2^+ \rightarrow O + N + N$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P559	$O^- + N_3^+ \rightarrow O + N + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P560	$O^- + N_4^+ \rightarrow O + N_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P561	$O^- + O_2^+ \rightarrow O + O + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P562	$O^- + O_4^+ \rightarrow O + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P563	$O^- + NO^+ \rightarrow O + N + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P564	$O^- + N_2O^+ \rightarrow O + N_2 + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P565	$O^- + NO_2^+ \rightarrow O + N + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P566	$O^- + O_2^+N_2 \rightarrow O + O_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P567	$O_2^- + N_2^+ \rightarrow O_2 + N + N$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P568	$O_2^- + N_3^+ \rightarrow O_2 + N + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P569	$O_2^- + N_4^+ \rightarrow O_2 + N_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P570	$O_2^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P571	$O_2^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P572	$O_2^- + NO^+ \rightarrow O_2 + N + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P573	$O_2^- + N_2O^+ \rightarrow O_2 + N_2 + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P574	$O_2^- + NO_2^+ \rightarrow O_2 + N + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P575	$O_2^- + O_2^+N_2 \rightarrow O_2 + O_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P576	$O_3^- + N_2^+ \rightarrow O_3 + N + N$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P577	$O_3^- + N_3^+ \rightarrow O_3 + N + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P578	$O_3^- + N_4^+ \rightarrow O_3 + N_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P579	$O_3^- + O_2^+ \rightarrow O_3 + O + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P580	$O_3^- + O_4^+ \rightarrow O_3 + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P581	$O_3^- + NO^+ \rightarrow O_3 + N + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P582	$O_3^- + N_2O^+ \rightarrow O_3 + N_2 + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P583	$O_3^- + NO_2^+ \rightarrow O_3 + N + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P584	$O_3^- + O_2^+N_2 \rightarrow O_3 + O_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P585	$NO^- + N_2^+ \rightarrow NO + N + N$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P586	$NO^- + N_3^+ \rightarrow NO + N + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P587	$NO^- + N_4^+ \rightarrow NO + N_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P588	$NO^- + O_2^+ \rightarrow NO + O + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P589	$NO^- + O_4^+ \rightarrow NO + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P590	$NO^- + NO^+ \rightarrow NO + N + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P591	$NO^- + N_2O^+ \rightarrow NO + N_2 + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P592	$NO^- + NO_2^+ \rightarrow NO + N + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P593	$NO^- + O_2^+N_2 \rightarrow NO + O_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P594	$N_2O^- + N_2^+ \rightarrow N_2O + N + N$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P595	$N_2O^- + N_3^+ \rightarrow N_2O + N + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P596	$N_2O^- + N_4^+ \rightarrow N_2O + N_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]

Tabela A.15: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P597	$N_2O^- + O_2^+ \rightarrow N_2O + O + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P598	$N_2O^- + O_4^+ \rightarrow N_2O + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P599	$N_2O^- + NO^+ \rightarrow N_2O + N + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P600	$N_2O^- + N_2O^+ \rightarrow N_2O + N_2 + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P601	$N_2O^- + NO_2^+ \rightarrow N_2O + N + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P602	$N_2O^- + O_2^+N_2 \rightarrow N_2O + O_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P603	$NO_2^- + N_2^+ \rightarrow NO_2 + N + N$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P604	$NO_2^- + N_3^+ \rightarrow NO_2 + N + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P605	$NO_2^- + N_4^+ \rightarrow NO_2 + N_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P606	$NO_2^- + O_2^+ \rightarrow NO_2 + O + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P607	$NO_2^- + O_4^+ \rightarrow NO_2 + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P608	$NO_2^- + NO^+ \rightarrow NO_2 + N + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P609	$NO_2^- + N_2O^+ \rightarrow NO_2 + N_2 + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P610	$NO_2^- + NO_2^+ \rightarrow NO_2 + N + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P611	$NO_2^- + O_2^+N_2 \rightarrow NO_2 + O_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P612	$NO_3^- + N_2^+ \rightarrow NO_3 + N + N$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P613	$NO_3^- + N_3^+ \rightarrow NO_3 + N + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P614	$NO_3^- + N_4^+ \rightarrow NO_3 + N_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P615	$NO_3^- + O_2^+ \rightarrow NO_3 + O + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P616	$NO_3^- + O_4^+ \rightarrow NO_3 + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P617	$NO_3^- + NO^+ \rightarrow NO_3 + N + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P618	$NO_3^- + N_2O^+ \rightarrow NO_3 + N_2 + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P619	$NO_3^- + NO_2^+ \rightarrow NO_3 + N + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P620	$NO_3^- + O_2^+N_2 \rightarrow NO_3 + O_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P621	$O_4^- + N^+ \rightarrow O_2 + O_2 + N$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P622	$O_4^- + N_2^+ \rightarrow O_2 + O_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P623	$O_4^- + O^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P624	$O_4^- + O_2^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P625	$O_4^- + NO^+ \rightarrow O_2 + O_2 + NO$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P626	$O_4^- + N_2O^+ \rightarrow O_2 + O_2 + N_2O$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P627	$O_4^- + NO_2^+ \rightarrow O_2 + O_2 + NO_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P628	$O_4^- + N_3^+ \rightarrow O_2 + O_2 + N_2 + N$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P629	$O_4^- + N_4^+ \rightarrow O_2 + O_2 + N_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P630	$O_4^- + O_4^+ \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + O_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P631	$O_4^- + O_2^+N_2 \rightarrow O_2 + O_2 + O_2 + N_2$	$1.0 \times 10^{-7}$	[94]
P632	$O^- + N^+ + AN \rightarrow O + N + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P633	$O^- + N_2^+ + AN \rightarrow O + N_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P634	$O^- + O^+ + AN \rightarrow O + O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P635	$O^- + O_2^+ + AN \rightarrow O + O_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P636	$O^- + NO^+ + AN \rightarrow O + NO + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P637	$O^- + NO^+ + AN \rightarrow O + NO + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P638	$O_2^- + N_2^+ + AN \rightarrow O_2 + N_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P639	$O_2^- + O^+ + AN \rightarrow O_2 + O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P640	$O_2^- + O_2^+ + AN \rightarrow O_2 + O_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]

Tabela A.16: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P641	$O_2^- + NO^+ + AN \rightarrow O_2 + NO + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P642	$O^- + N^+ + AN \rightarrow NO + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P643	$O^- + N_2^+ + AN \rightarrow N_2O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P644	$O^- + O^+ + AN \rightarrow O_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P645	$O^- + O_2^+ + AN \rightarrow O_3 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P646	$O^- + NO^+ + AN \rightarrow NO_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P647	$O_2^- + N^+ + AN \rightarrow NO_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P648	$O_2^- + O^+ + AN \rightarrow O_3 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P649	$O_2^- + NO^+ + AN \rightarrow NO_3 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN)^{2.5}$	[94]
P650	$O_3^- + N^+ + AN \rightarrow O_3 + N + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P651	$O_3^- + N_2^+ + AN \rightarrow O_3 + N_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P652	$O_3^- + O^+ + AN \rightarrow O_3 + O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P653	$O_3^- + O_2^+ + AN \rightarrow O_3 + O_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P654	$O_3^- + NO^+ + AN \rightarrow O_3 + NO + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P655	$O_3^- + N_2O^+ + AN \rightarrow O_3 + N_2O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P656	$O_3^- + NO_2^+ + AN \rightarrow O_3 + NO_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P657	$NO^- + N^+ + AN \rightarrow NO + N + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P658	$NO^- + N_2^+ + AN \rightarrow NO + N_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P659	$NO^- + O^+ + AN \rightarrow NO + O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P660	$NO^- + O_2^+ + AN \rightarrow NO + O_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P661	$NO^- + NO^+ + AN \rightarrow NO + NO + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P662	$NO^- + N_2O^+ + AN \rightarrow NO + N_2O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P663	$NO^- + NO_2^+ + AN \rightarrow NO + NO_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P664	$N_2O^- + N^+ + AN \rightarrow N_2O + N + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P665	$N_2O^- + N_2^+ + AN \rightarrow N_2O + N_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P666	$N_2O^- + O^+ + AN \rightarrow N_2O + O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P667	$N_2O^- + O_2^+ + AN \rightarrow N_2O + O_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P668	$N_2O^- + NO^+ + AN \rightarrow N_2O + NO + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P669	$N_2O^- + N_2O^+ + AN \rightarrow N_2O + N_2O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P670	$N_2O^- + NO_2^+ + AN \rightarrow N_2O + NO_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P671	$NO_2^- + N^+ + AN \rightarrow NO_2 + N + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P672	$NO_2^- + N_2^+ + AN \rightarrow NO_2 + N_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P673	$NO_2^- + O^+ + AN \rightarrow NO_2 + O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P674	$NO_2^- + O_2^+ + AN \rightarrow NO_2 + O_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P675	$NO_2^- + NO^+ + AN \rightarrow NO_2 + NO + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P676	$NO_2^- + N_2O^+ + AN \rightarrow NO_2 + N_2O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P677	$NO_2^- + NO_2^+ + AN \rightarrow NO_2 + NO_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P678	$NO_3^- + N^+ + AN \rightarrow NO_3 + N + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P679	$NO_3^- + N_2^+ + AN \rightarrow NO_3 + N_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P680	$NO_3^- + O^+ + AN \rightarrow NO_3 + O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P681	$NO_3^- + O_2^+ + AN \rightarrow NO_3 + O_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P682	$NO_3^- + NO^+ + AN \rightarrow NO_3 + NO + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P683	$NO_3^- + N_2O^+ + AN \rightarrow NO_3 + N_2O + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]

Tabela A.17: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P684	$NO_3^- + NO_2^+ + AN \rightarrow NO_3 + NO_2 + AN$	$2.0 \times 10^{-25} \times (300.0/TionN_2)^{2.5}$	[94]
P685	$C + N + AN \rightarrow CN(B^2\Sigma^+) + AN$	$9.4 \times 10^{-33}$	[96]
P686	$N_2(A^3) + CN \rightarrow CN(A^2\Pi) + N_2$	$1.2 \times 10^{-10}$	[96]
P687	$N_2(A^3) + CN + AN \rightarrow CN(B^2\Sigma^+) + N_2$	$1.2 \times 10^{-10}$	[96]
P688	$CO + N_2(A^3) + AN \rightarrow CN + NO$	$1.6 \times 10^{-12}$	[97]
P689	$CN(A^2\Pi) \rightarrow CN$	$1.5 \times 10^{-7}$	[96]
P690	$CN(B^2\Sigma^+) \rightarrow CN$	$1.5 \times 10^{-7}$	[96]
P691	$CN + N \rightarrow C + N_2$	$6.6 \times 10^{-11}$	[96]
P692	$CN + N_2 \rightarrow C + N + N_2$	$4.15 \times 10^{-10} \times \exp(-70538.5/Tgas)$	[96]
P693	$C + N_2 \rightarrow CN + N$	$1.04 \times 10^{-10} \times \exp(-23000.0/Tgas)$	[96]
P694	$CN(B^2\Sigma^+) + N_2 \rightarrow CN + N_2$	$2.0 \times 10^{-11}$	[96]
P695	$CO + O(^1D) \rightarrow CO_2$	$8.0 \times 10^{-11}$	[43]
P696	$CO_2 + N \rightarrow CO + NO$	$3.2 \times 10^{-13} \times \exp(-14.22/(R \times Tgas))$	[43]
P697	$CN + NO \rightarrow CO + N_2$	$4.17 \times 10^{-14}$	[43]
P698	$CN + O_2 \rightarrow CO + NO$	$1.0 \times 10^{-11}$	[98]
P699	$CN + O_2 \rightarrow CO_2 + N$	$1.0 \times 10^{-11}$	[98]
P700	$C + N \rightarrow CN$	$9.4 \times 10^{-33}$	[43]
P701	$CH + N \rightarrow CN + H$	$1.66 \times 10^{-10} \times ((Tgas/300.0)^{-0.09})$	[43]
P702	$C + NO \rightarrow CN + O$	$5.57 \times 10^{-11} \times ((Tgas/300.0)^{-0.31})$	[43]
P703	$HCN + O \rightarrow CN + OH$	$1.43 \times 10^{-11} \times ((Tgas/300.0)^{1.47}) \times \exp(-31.59/(R \times Tgas))$	[43]
P704	$HCN + H \rightarrow CN + H_2$	$6.19 \times 10^{-10} \times \exp(-1.04 \times 10^2/(R \times Tgas))$	[43]
P685	$C + N + AN \rightarrow CN(B^2\Sigma^+) + AN$	$9.4 \times 10^{-33}$	[96]
P686	$N_2(A^3) + CN \rightarrow CN(A^2\Pi) + N_2$	$1.2 \times 10^{-10}$	[96]
P687	$N_2(A^3) + CN + AN \rightarrow CN(B^2\Sigma^+) + N_2$	$1.2 \times 10^{-10}$	[96]
P688	$CO + N_2(A^3) + AN \rightarrow CN + NO$	$1.6 \times 10^{-12}$	[97]
P689	$CN(A^2\Pi) \rightarrow CN$	$1.5 \times 10^{-7}$	[96]
P690	$CN(B^2\Sigma^+) \rightarrow CN$	$1.5 \times 10^{-7}$	[96]
P691	$CN + N \rightarrow C + N_2$	$6.6 \times 10^{-11}$	[96]
P692	$CN + N_2 \rightarrow C + N + N_2$	$4.15 \times 10^{-10} \times \exp(-70538.5/Tgas)$	[96]
P693	$C + N_2 \rightarrow CN + N$	$1.04 \times 10^{-10} \times \exp(-23000.0/Tgas)$	[96]
P694	$CN(B^2\Sigma^+) + N_2 \rightarrow CN + N_2$	$2.0 \times 10^{-11}$	[96]
P695	$CO + O(^1D) \rightarrow CO_2$	$8.0 \times 10^{-11}$	[43]
P696	$CO_2 + N \rightarrow CO + NO$	$3.2 \times 10^{-13} \times \exp(-14.22/(R \times Tgas))$	[43]
P697	$CN + NO \rightarrow CO + N_2$	$4.17 \times 10^{-14}$	[43]
P698	$CN + O_2 \rightarrow CO + NO$	$1.0 \times 10^{-11}$	[98]
P699	$CN + O_2 \rightarrow CO_2 + N$	$1.0 \times 10^{-11}$	[98]
P700	$C + N \rightarrow CN$	$9.4 \times 10^{-33}$	[43]
P701	$CH + N \rightarrow CN + H$	$1.66 \times 10^{-10} \times ((Tgas/300.0)^{-0.09})$	[43]
P702	$C + NO \rightarrow CN + O$	$5.57 \times 10^{-11} \times ((Tgas/300.0)^{-0.31})$	[43]
P703	$HCN + O \rightarrow CN + OH$	$1.43 \times 10^{-11} \times ((Tgas/300.0)^{1.47}) \times \exp(-31.59/(R \times Tgas))$	[43]



Tabela A.18: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P704	$HCN + H \rightarrow CN + H_2$	$6.19 \times 10^{-10} \times \exp(-1.04 \times 10^2 / (R \times T_{gas}))$	[43]
P705	$HCN + OH \rightarrow CN + H_2O$	$3.28 \times 10^{-14} \times ((T_{gas}/300.0)^{3.16}) \times \exp(-44.35 / (R \times T_{gas}))$	[43]
P706	$HCN + HCO \rightarrow CH_2O + CN$	$1.00 \times 10^{-11} \times \exp(-1.43 \times 10^2 / (R \times T_{gas}))$	[43]
P707	$C + N_2(v_1) \rightarrow CN + N$	$1.046 \times 10^{-10} \times \exp(-19752.0 / T_{gas})$	[99]
P708	$C + N_2(v_2) \rightarrow CN + N$	$1.046 \times 10^{-10} \times \exp(-16361.8 / T_{gas})$	[99]
P709	$C + N_2(v_3) \rightarrow CN + N$	$1.046 \times 10^{-10} \times \exp(-12971.6 / T_{gas})$	[99]
P710	$C + N_2(v_4) \rightarrow CN + N$	$1.046 \times 10^{-10} \times \exp(-9586.3 / T_{gas})$	[99]
P711	$C + N_2(v_5) \rightarrow CN + N$	$1.046 \times 10^{-10} \times \exp(-6196.1 / T_{gas})$	[99]
P712	$C + N_2(v_6) \rightarrow CN + N$	$1.046 \times 10^{-10} \times \exp(-2807.1 / T_{gas})$	[99]
P713	$C + N_2(v_7) \rightarrow CN + N$	$1.046 \times 10^{-10}$	[99]
P714	$C + N_2(v_8) \rightarrow CN + N$	$1.046 \times 10^{-10}$	[99]
P715	$CH_4^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3OH^+ + CH_4$	$1.8 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P716	$H^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3OH^+ + H$	$5.9 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P717	$N^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3OH^+ + N$	$1.24 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P718	$O^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3OH^+ + O$	$4.75 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P719	$O_2^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3OH^+ + O_2$	$5.0 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P720	$C^+ + CH_3OH \rightarrow H_3CO^+ + CH$	$5.2 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P721	$C^+ + CH_3OH \rightarrow HCO + CH_3^+$	$2.8 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P722	$CH^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3OH_2^+ + C$	$1.16 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P723	$CH^+ + CH_3OH \rightarrow H_2CO + CH_3$	$1.45 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P724	$CH^+ + CH_3OH \rightarrow H_3CO^+ + CH_2$	$2.9 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P725	$CH_3^+ + CH_3OH \rightarrow H_3CO^+ + CH_4$	$2.3 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P726	$CH_3OH_2^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_4^+ + H_2O$	$7.6 \times 10^{-11} \times ((T_{gas}/300.0)^{-1.6})$	[44]
P727	$CH_4^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3OH_2^+ + CH_3$	$1.2 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P728	$H^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3^+ + H_2O$	$5.9 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P729	$H^+ + CH_3OH \rightarrow H_3CO^+ + H_2$	$3.8 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P730	$H^+ + CH_3OH \rightarrow HCO^+ + H_2 + H_2$	$8.85 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P731	$H_2CO + CH_3OH \rightarrow CH_3OH_2^+ + HCO$	$2.16 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P732	$H_3^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3^+ + H_2O + H_2$	$3.71 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P733	$H_3^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3OH_2^+ + H_2$	$8.4 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P734	$H_3CO^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3OH_2^+ + H_2CO$	$1.9 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P735	$HCO^+ + CH_3OH \rightarrow CH_3OH_2^+ + CO$	$2.7 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P736	$N^+ + CH_3OH \rightarrow H_2CO^+ + NH + H$	$9.3 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P837	$N^+ + CH_3OH \rightarrow H_3CO^+ + NH$	$4.96 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P738	$N^+ + CH_3OH \rightarrow NO^+ + CH_3 + H$	$3.1 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P739	$N^+ + CH_3OH \rightarrow NO + CH_3^+ + H$	$1.24 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P740	$O^+ + CH_3OH \rightarrow H_2CO^+ + H_2O$	$9.5 \times 10^{-11} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P741	$O^+ + CH_3OH \rightarrow H_3CO^+ + OH$	$1.33 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P742	$O_2^+ + CH_3OH \rightarrow O_2 + H_3CO^+ + H$	$5.0 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]

Tabela A.19: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3 s^{-1}, cm^6 s^{-1})$ ]	Referência
P743	$CH + CH_3OH \rightarrow CH_3CHO + H$	$2.49 \times 10^{-10} \times ((Tgas/300.0)^{-0.5})$	[44]
P744	$CH_3OH + N \rightarrow CH_3OH + NH$	$1.17 \times 10^{-12} \times ((Tgas/300.0)^{2.17}) \times \exp(-113.0/(R \times Tgas))$	[43]
P745	$CH_3OH + O \rightarrow CH_2OH + OH$	$2.71 \times 10^{-11} \times \exp(-21.04/(R \times Tgas))$	[43]
P746	$CH_3OH + H \rightarrow CH_3OH + H_2O$	$4.87 \times 10^{-10} \times \exp(-22.37/(R \times Tgas))$	[43]
P747	$CH_3OH + H \rightarrow CH_3 + H_2O$	$1.69 \times 10^{-12} \times ((Tgas/300.0)^{2.35}) \times \exp(-24.74/(R \times Tgas))$	[43]
P748	$CH_3OH + H \rightarrow H_2 + CH_3O$	$1.87 \times 10^{-12} \times ((Tgas/300.0)^{2.15}) \times \exp(-46.59/(R \times Tgas))$	[43]
P749	$CH_3OH + O_2 \rightarrow CH_2OH + HO_2$	$2.46 \times 10^{-13} \times ((Tgas/300.0)^{2.27}) \times \exp(-179.0/(R \times Tgas))$	[43]
P750	$CH_3OH + OH \rightarrow CH_2OH + H_2O$	$3.1 \times 10^{-12} \times \exp(-2.99/(R \times Tgas))$	[43]
P751	$CH_3OH + OH \rightarrow CH_2O + H_2O + H$	$1.10 \times 10^{-12} \times ((Tgas/300.0)^{1.44}) \times \exp(-0.47/(R \times Tgas))$	[43]
P752	$CH_3OH + CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2OH$	$4.38 \times 10^{-15} \times ((Tgas/300.0)^{3.20}) \times \exp(-30.02/(R \times Tgas))$	[43]
P753	$CH_3OH + N \rightarrow CH_3 + HNO$	$3.99 \times 10^{-10} \times \exp(-36.00/(R \times Tgas))$	[43]
P754	$CH_3OH \rightarrow H_2O + CH_2$	$1.16 \times 10^{-8} \times \exp(-278.00/(R \times Tgas))$	[43]
P755	$CH_3OH \rightarrow CH_3 + OH$	$9.33 \times 10^{-9} \times \exp(-257.00/(R \times Tgas))$	[43]
P756	$CH_2OH + H \rightarrow CH_3HO$	$2.89 \times 10^{-10} \times ((Tgas/300.0)^{-0.04})$	[43]
P757	$CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3HO + OH$	$4.12 \times 10^{-14} \times ((Tgas/300.0)^{3.00}) \times \exp(-86803.0/(R \times Tgas))$	[43]
P758	$CH_2OH + HCO \rightarrow CH_3HO + CO$	$2.01 \times 10^{-10}$	[43]
P759	$CH_3 + OH \rightarrow CH_3HO$	$2.05 \times 10^{-10} \times ((Tgas/300.0)^{-0.24}) \times \exp(-1255.0/(R \times Tgas))$	[43]
P760	$CH_3O + HCO \rightarrow CH_3HO + CO$	$1.50 \times 10^{-10}$	[43]
P761	$CH_3O + CH_3O \rightarrow CH_2O + CH_3HO$	$1.00 \times 10^{-10}$	[43]
P762	$CH_3O^+ + e \rightarrow CH + H_2O + H$	$6.49 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.66})$	[44]
P763	$CH_3O^+ + e \rightarrow OH + CH_3$	$3.00 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.5})$	[44]
P764	$CH_2O^+H + e \rightarrow CH_2 + OH$	$4.20 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.78})$	[44]
P765	$CH_2O^+H + e \rightarrow CH + H_2O$	$1.40 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.78})$	[44]
P766	$CH_2O^+H + e \rightarrow CO + H_2 + H$	$2.10 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.78})$	[44]
P767	$CH_2O^+H + e \rightarrow H_2CO + H$	$2.17 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.78})$	[44]
P768	$CH_2O^+H + e \rightarrow HCO + H + H$	$2.17 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.78})$	[44]
P769	$CH_2O^+H + CH \rightarrow H_2CO + CH_2^+$	$6.20 \times 10^{-10} \times ((Tgas/300.0)^{-0.5})$	[44]
P770	$CH_3OH_2^+ + e \rightarrow CH_2 + H_2O + H$	$1.87 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.59})$	[44]
P771	$CH_3OH_2^+ + e \rightarrow CH_3 + H_2O$	$8.01 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.59})$	[44]
P772	$CH_3OH_2^+ + e \rightarrow CH_3 + OH + H$	$4.54 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.59})$	[44]
P773	$CH_3OCH_4^+ + e \rightarrow CH_3 + CH_4 + O$	$7.48 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.70})$	[44]
P774	$CH_3OCH_4^+ + e \rightarrow CH_3OH + CH_3$	$8.33 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.70})$	[44]
P775	$CH_2O + O \rightarrow HCO + OH$	$1.78 \times 10^{-11} \times ((Tgas/300.0)^{0.57}) \times \exp(-11.56/(R \times Tgas))$	[43]
P776	$CH_2O + H \rightarrow CH_2OH$	$1.31 \times 10^{-08} \times ((Tgas/300.0)^{-6.23}) \times \exp(-64.19/(R \times Tgas))$	[43]

Tabela A.20: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P777	$CH_2O + H \rightarrow H_2 + HCO$	$8.22 \times 10^{-13} \times ((T_{gas}/300.0)^{2.56}) \times \exp(-6.37/(R \times T_{gas}))$	[43]
P778	$CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$	$5.35 \times 10^{-13} \times ((T_{gas}/300.0)^{2.11}) \times \exp(7.06/(R \times T_{gas}))$	[43]
P779	$CH_2O \rightarrow CO + H_2$	$7.70 \times 10^{-9} \times \exp(-275.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P780	$CH_2OH + O \rightarrow CH_2O + OH$	$7.01 \times 10^{-11}$	[43]
P781	$CH_2OH + H \rightarrow CH_3 + OH$	$1.60 \times 10^{-10}$	[43]
P782	$CH_2OH + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2$	$9.60 \times 10^{-12}$	[43]
P783	$CH_3CHO + O \rightarrow CH_3CO + OH$	$8.30 \times 10^{-12} \times \exp(-7.50/(R \times T_{gas}))$	[43]
P784	$CH_3CHO + H \rightarrow H_2 + CH_3CO$	$6.64 \times 10^{-11} \times \exp(-17.63/(R \times T_{gas}))$	[43]
P785	$CH_3CHO + NO_3 \rightarrow CH_3CO + HNO_3$	$1.40 \times 10^{-12} \times \exp(-15.46/(R \times T_{gas}))$	[43]
P786	$CH_3CHO + NO_2 \rightarrow CH_3CO + HNO_2$	$5.18 \times 10^{-13} \times \exp(-113.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P787	$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3CO + HO_2$	$5.0 \times 10^{-11} \times \exp(-164.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P788	$CH_3CO + O \rightarrow CO_2 + CHO_3$	$1.61 \times 10^{-11}$	[43]
P789	$CH_3CO + O_2 \rightarrow CO_2 + CH_3O$	$7.37 \times 10^{-14} \times \exp(4.51/(R \times T_{gas}))$	[43]
P790	$CH_3O + O \rightarrow CH_3 + O_2$	$3.55 \times 10^{-11} \times \exp(-1.99/(R \times T_{gas}))$	[43]
P791	$CH_3O + H \rightarrow CH_2O + H_2$	$3.30 \times 10^{-11}$	[43]
P792	$CH_3O + NO \rightarrow CH_2O + HNO$	$4.00 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{0.7})$	[43]
P793	$CH_2 \rightarrow CH + H$	$9.33 \times 10^{-9} \times \exp(-375.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P794	$N + CH_2 \rightarrow CH + NH$	$9.96 \times 10^{-13} \times \exp(-170.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P795	$H + CH_2 \rightarrow CH + H_2$	$9.78 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.03}) \times \exp(2.66/(R \times T_{gas}))$	[43]
P796	$CH + O \rightarrow CO + H$	$6.59 \times 10^{-10}$	[43]
P797	$CH + NO \rightarrow CO + NH$	$2.00 \times 10^{-10}$	[43]
P798	$CH + NO \rightarrow CN + OH$	$1.40 \times 10^{-10}$	[43]
P799	$CH + O_2 \rightarrow CO + OH$	$8.30 \times 10^{-11}$	[43]
P800	$CH + N_2 \rightarrow HCN + N$	$1.99 \times 10^{-13} \times ((T_{gas}/300.0)^{1.42}) \times \exp(-86.47/(R \times T_{gas}))$	[43]
P801	$CH + H_2O \rightarrow CH_2OH$	$9.48 \times 10^{-12} \times \exp(-3.16/(R \times T_{gas}))$	[43]
P802	$H_2 + CH \rightarrow CH_3$	$2.01 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{0.15})$	[43]
P803	$CH_3 + H \rightarrow H_2 + CH_2$	$2.05 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{2.43}) \times \exp(-49.96/(R \times T_{gas}))$	[43]
P804	$CH_3 + OH \rightarrow H_2O + CH_2$	$4.89 \times 10^{-14} \times ((T_{gas}/300.0)^{3.00}) \times \exp(-11.64/(R \times T_{gas}))$	[43]
P805	$CH_3 \rightarrow H + CH_2$	$1.69 \times 10^{-8} \times \exp(-379.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P806	$H_2 + CH \rightarrow H + CH_2$	$1.48 \times 10^{-11} \times ((T_{gas}/300.0)^{1.79}) \times \exp(-6.98/(R \times T_{gas}))$	[43]
P807	$CH_2 \rightarrow H_2 + C$	$2.66 \times 10^{-8} \times \exp(-268.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P808	$O_2 + CH_2 \rightarrow CO_2 + H + H$	$9.99 \times 10^{-13} \times ((T_{gas}/300.0)^{0.99}) \times \exp(1.13/(R \times T_{gas}))$	[43]
P809	$O_2 + CH_2 \rightarrow CH_2O + O$	$2.10 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{2.42}) \times \exp(-6.71/(R \times T_{gas}))$	[43]

Tabela A.21: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P810	$e + CH_2^+ \rightarrow CH + H$	$1.00 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{0.5})$	[44]
P811	$e + CH_2^+ \rightarrow C + H_2$	$4.82 \times 10^{-9} \times ((Tgas/300.0)^{0.5})$	[44]
P812	$e + CH_2^+ \rightarrow C + H + H$	$2.53 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{0.5})$	[44]
P813	$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$	$4.16 \times 10^{-13} \times ((Tgas/300.0)^{2.18}) \times \exp(-10.24/(R \times Tgas))$	[43]
P814	$CH_4 + O_2 \rightarrow CH_3 + HO_2$	$6.59 \times 10^{-11} \times \exp(-238.00/(R \times Tgas))$	[43]
P815	$CH_4 + H \rightarrow H_2 + CH_3$	$1.24 \times 10^{-11} \times ((Tgas/300.0)^{-0.04}) \times \exp(-70.76/(R \times Tgas))$	[43]
P816	$CH_4 + NO_3 \rightarrow CH_3 + HNO_3$	$8.12 \times 10^{-11} \times \exp(-58.70/(R \times Tgas))$	[43]
P817	$CH_4 + NO_2 \rightarrow CH_3 + HNO_2$	$7.51 \times 10^{-14} \times ((Tgas/300.0)^{3.16}) \times \exp(-134.00/(R \times Tgas))$	[43]
P818	$e + CH_3^+ \rightarrow CH + H + CH$	$2.00 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.4})$	[44]
P819	$CH_3^+ + O \rightarrow HCO^+ + H_2$	$4.00 \times 10^{-10}$	[44]
P820	$CH_3^+ + OH \rightarrow H_2CO^+ + H_2$	$7.20 \times 10^{-10} \times ((Tgas/300.0)^{-0.5})$	[44]
P821	$CH_3^+ + O \rightarrow H_2CO^+ + H$	$4.00 \times 10^{-11}$	[44]
P822	$H^- + CH_3^+ \rightarrow H + CH_3$	$7.51 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.5})$	[44]
P823	$O^- + CH_3^+ \rightarrow O + CH_3$	$7.51 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.5})$	[44]
P824	$O_2^- + CH_3^+ \rightarrow O_2 + CH_3$	$7.51 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.5})$	[44]
P825	$CH_3 + H \rightarrow CH_4$	$9.24 \times 10^{-14} \times ((Tgas/300.0)^{-8.82}) \times \exp(-41.31/(R \times Tgas))$	[43]
P826	$CH_3 + H_2O \rightarrow CH_4 + OH$	$1.20 \times 10^{-14} \times ((Tgas/300.0)^{2.90}) \times \exp(-62.19/(R \times Tgas))$	[43]
P827	$CH_3O + CH_3 \rightarrow CH_2O + CH_4$	$4.00 \times 10^{-11}$	[43]
P828	$H_2 + CH_3 \rightarrow CH_4 + H$	$5.08 \times 10^{-14} \times ((Tgas/300.0)^{2.70}) \times \exp(-37.01/(R \times Tgas))$	[43]
P829	$CH_2O + CH_3 \rightarrow CH_4 + HCO$	$2.04 \times 10^{-15} \times ((Tgas/300.0)^{3.92}) \times \exp(-19.33/(R \times Tgas))$	[43]
P830	$e + CH_4^+ \rightarrow CH_2 + H + H$	$1.75 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.5})$	[44]
P831	$e + CH_4^+ \rightarrow CH_3 + H$	$1.75 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.5})$	[44]
P832	$H + CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H_2$	$1.00 \times 10^{-11}$	[44]
P833	$O + CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + OH$	$1.00 \times 10^{-9}$	[44]
P834	$O_2 + CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + O_2^+$	$3.90 \times 10^{-10}$	[44]
P835	$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H + H$	$3.32 \times 10^{-10} \times \exp(-45.98/(R \times Tgas))$	[43]
P836	$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$2.62 \times 10^{-9} \times \exp(-49.97/(R \times Tgas))$	[43]
P837	$CH + CH \rightarrow C_2H_2$	$1.99 \times 10^{-10}$	[43]
P838	$CO + CH_3 \rightarrow C_2H_2 + OH$	$6.31 \times 10^{-11} \times \exp(-253.00/(R \times Tgas))$	[43]
P839	$C_2H_2 + O \rightarrow CO + CH_2$	$3.49 \times 10^{-12} \times ((Tgas/300.0)^{1.5}) \times \exp(-7.07/(R \times Tgas))$	[43]
P840	$C_2H_2 + NO \rightarrow HCN + CO + H$	$8.97 \times 10^{-12} \times \exp(-158.00/(R \times Tgas))$	[43]

Tabela A.22: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P841	$C_2H_2 + O_2 \rightarrow HCO + HCO$	$1.01 \times 10^{-11} \times \exp(-223.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P842	$C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$	$5.00 \times 10^{-13} \times \exp(-163.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P843	$C_2H_2 + CO_2^+ \rightarrow CO_2 + C_2H_2^+$	$7.30 \times 10^{-10}$	[44]
P844	$CH^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_2^+ + H_2 + H$	$1.43 \times 10^{-10}$	[44]
P845	$CH + CH_3^+ \rightarrow C_2H_2^+ + H_2$	$7.10 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P846	$O + C_2H_2^+ \rightarrow HCO^+ + CH + H$	$8.50 \times 10^{-11}$	[44]
P847	$O^- + C_2H_2^+ \rightarrow O + C_2H_2$	$7.51 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P848	$O_2^- + C_2H_2^+ \rightarrow O_2 + C_2H_2$	$7.51 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.5})$	[44]
P849	$CH_2OH + CH_2 \rightarrow C_2H_4 + OH$	$4.00 \times 10^{-11}$	[43]
P850	$CH_3 + CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	$7.01 \times 10^{-11}$	[43]
P851	$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	$1.66 \times 10^{-08} \times \exp(-134.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P852	$CH_4 + CH \rightarrow C_2H_4 + H$	$1.70 \times 10^{-11}$	[43]
P853	$C^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4^+ + C$	$1.70 \times 10^{-11}$	[44]
P854	$H_2^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4^+ + H_2$	$2.19 \times 10^{-09}$	[44]
P855	$O^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4^+ + O$	$7.00 \times 10^{-11}$	[44]
P856	$CH^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_4^+ + H$	$6.50 \times 10^{-11}$	[44]
P857	$CH_2^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_4^+ + H_2$	$8.40 \times 10^{-10}$	[44]
P858	$e + C_2H_4^+ \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$3.36 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.76})$	[44]
P859	$e + C_2H_4^+ \rightarrow C_2H_2 + H + H$	$3.70 \times 10^{-7} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.76})$	[44]
P860	$e + C_2H_4^+ \rightarrow CH_2 + CH_2$	$2.24 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.76})$	[44]
P861	$e + C_2H_4^+ \rightarrow CH_3 + CH$	$1.12 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.76})$	[44]
P862	$e + C_2H_4^+ \rightarrow CH_4 + C$	$5.60 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.76})$	[44]
P863	$C + N_2^+ \rightarrow N_2 + C^+$	$1.10 \times 10^{-10}$	[44]
P864	$C + O_2^+ \rightarrow O_2 + C^+$	$5.20 \times 10^{-11}$	[44]
P865	$C^+ + CH_3 \rightarrow C_2H_2^+ + H$	$1.30 \times 10^{-09}$	[44]
P866	$H^- + C^+ \rightarrow C + H$	$7.51 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P867	$C^+ + O_2^+ \rightarrow CO^+ + O$	$3.42 \times 10^{-10}$	[44]
P868	$C^+ + O_2 \rightarrow CO + O^+$	$4.54 \times 10^{-10}$	[44]
P869	$CH + N_2^+ \rightarrow N_2 + CH^+$	$6.30 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P870	$CH + O_2^+ \rightarrow O_2 + CH^+$	$3.10 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P871	$C^+ + HCO \rightarrow CO + CH^+$	$4.80 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P872	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2$	$5.30 \times 10^{-11}$	[44]
P873	$O + CO_2^+ \rightarrow CO_2 + O^+$	$9.62 \times 10^{-11}$	[44]
P874	$CO_2^+ + e \rightarrow CO + O$	$3.80 \times 10^{-7} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P875	$H + CO_2^+ \rightarrow HCO^+ + O$	$2.90 \times 10^{-10}$	[44]
P876	$O + CO_2^+ \rightarrow O_2^+ + CO$	$1.64 \times 10^{-10}$	[44]
P877	$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2$	$2.92 \times 10^{-11} \times ((T_{gas}/300.0)^{-3.30}) \times \exp(-1443.00/T_{gas})$	[43]
P878	$CH + O_2 \rightarrow CO_2 + H$	$1.14 \times 10^{-11} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.48})$	[43]
P879	$CO + HNO \rightarrow CO_2 + NH$	$3.32 \times 10^{-12} \times \exp(-6170.00/T_{gas})$	[43]

Tabela A.23: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P880	$CO + N_2O \rightarrow CO_2 + N_2$	$1.62 \times 10^{-13} \times \exp(-8780.00/T_{gas})$	[43]
P881	$CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$	$1.48 \times 10^{-10} \times \exp(-17000.00/T_{gas})$	[43]
P882	$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$	$5.99 \times 10^{-12} \times \exp(-24075.00/T_{gas})$	[43]
P883	$CH + CO^+ \rightarrow CO + CH^+$	$3.20 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P884	$CO^+ + CO_2 \rightarrow CO_2^+ + CO$	$1.00 \times 10^{-9}$	[44]
P885	$CO^+ + NO \rightarrow NO^+ + CO$	$3.30 \times 10^{-10}$	[44]
P886	$CO^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + CO$	$1.20 \times 10^{-10}$	[44]
P887	$H + CO^+ \rightarrow CO + H^+$	$7.50 \times 10^{-10}$	[44]
P888	$CO^+ + e \rightarrow O + C$	$2.00 \times 10^{-7} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.48})$	[44]
P889	$N_2(A^3) + H_2 \rightarrow N_2 + H + H$	$4.4 \times 10^{-10} \times \exp(-3500.0/T_{gas})$	[42]
P890	$N_2(B^3) + H_2 \rightarrow N_2(A^3) + H_2$	$2.5 \times 10^{-11}$	[42]
P891	$N_2(a^1) + H_2 \rightarrow N_2 + H + H$	$2.6 \times 10^{-11}$	[42]
P892	$N_2(C^3) + H_2 \rightarrow N_2 + H + H$	$3.3 \times 10^{-10}$	[42]
P893	$O_2(a^1) + H_2 \rightarrow O_2 + H_2$	$2.6 \times 10^{-19} \times (T_{gas}/300.0)^{0.5}$	[42]
P894	$O_2(a^1) + H \rightarrow O + OH$	$1.3 \times 10^{-11} \times \exp(-2530/T_{gas})$	[42]
P895	$O_2(a^1) + H \rightarrow O_2 + H$	$5.2 \times 10^{-11} \times \exp(-2530/T_{gas})$	[42]
P896	$O_2(a^1) + HO_2 \rightarrow O_2 + HO_2$	$2.0 \times 10^{-11}$	[42]
P897	$O_2(b^1) + H_2 \rightarrow O_2(a^1) + H_2$	$1.0 \times 10^{-12}$	[42]
P898	$N(^2D) + H_2 \rightarrow NH + H$	$4.6 \times 10^{-11} \times \exp(-880.0/T_{gas})$	[42]
P899	$N(^2P) + H_2 \rightarrow N + H_2$	$2.0 \times 10^{-15}$	[42]
P900	$O(^1D) + H_2 \rightarrow H + OH$	$1.2 \times 10^{-10}$	[42]
P901	$O(^1S) + H_2 \rightarrow O + H_2$	$2.6 \times 10^{-16}$	[42]
P902	$H_2O + AN + 5.477eV \rightarrow OH + H + AN$	$5.9 \times 10^{-7} \times ((T_{gas}/300.0)^{-2.2}) \times \exp(-5.9 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P903	$OH + H + AN \rightarrow H_2O + AN + 5.477eV$	$6.7 \times 10^{-31} \times ((T_{gas}/300.0)^{-2.0})$	[42]
P904	$H_2 + AN + 4.518eV \rightarrow H + H + AN$	$3.7 \times 10^{-10} \times \exp(-4.83 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P905	$H + H + AN \rightarrow 4.518eV + H_2 + AN$	$8.3 \times 10^{-33} \times ((T_{gas}/300.0)^{-1.0})$	[42]
P906	$OH + AN + 4.454eV \rightarrow H + O + AN$	$4.7 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-1.0}) \times \exp(-5.083 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P907	$O + H + AN \rightarrow OH + AN + 4.454eV$	$6.5 \times 10^{-32} \times ((T_{gas}/300.0)^{-1.0})$	[42]
P908	$O_2 + H + 0.712eV \rightarrow OH + O$	$3.7 \times 10^{-10} \times \exp(-8.455 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P909	$OH + O \rightarrow O_2 + H + 0.712eV$	$2.2 \times 10^{-11} \times \exp(-3.5 \times 10^2/T_{gas})$	[42]
P910	$H_2 + O \rightarrow OH + H$	$9.0 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{-1.0}) \times \exp(-4.48 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P911	$OH + H \rightarrow H_2 + O$	$4.1 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{-1.0}) \times \exp(-3.5 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P912	$H_2O + H \rightarrow OH + H_2$	$1.4 \times 10^{-10} \times \exp(-1.0116 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P913	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$3.2 \times 10^{-11} \times \exp(-2.6 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P914	$H_2O + O + 0.699eV \rightarrow OH + OH$	$9.6 \times 10^{-11} \times \exp(-9.059 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P915	$OH + OH \rightarrow H_2O + O + 0.699eV$	$8.8 \times 10^{-12} \times \exp(-5.03 \times 10^2/T_{gas})$	[42]
P916	$H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$	$2.8 \times 10^{-9} \times \exp(-2.42 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P917	$OH + OH \rightarrow H_2 + O_2$	$2.8 \times 10^{-11} \times \exp(-2.41 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P918	$H_2O + N_2O_5 \rightarrow HNO_3 + HNO_3$	$2.50 \times 10^{-22}$	[43]
P919	$H_2O \rightarrow OH + H$	$5.80 \times 10^{-09} \times \exp(-440.00/(R \times T_{gas}))$	[43]

Tabela A.24: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P920	$C + H_2O \rightarrow CH + OH$	$1.30 \times 10^{-12} \times \exp(-165.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P921	$CH + H_2O \rightarrow CH_2O + H$	$9.55 \times 10^{-13} \times ((T_{gas}/300.0)^{1.14}) \times \exp(8.58/(R \times T_{gas}))$	[43]
P922	$CN + H_2O \rightarrow HCN + OH$	$3.82 \times 10^{-11} \times ((T_{gas}/300.0)^{1.14}) \times \exp(-55.71/(R \times T_{gas}))$	[43]
P923	$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$	$2.19 \times 10^{-10}$	[43]
P924	$H^+ + HCO \rightarrow CO + H_2^+$	$9.40 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P925	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$	$2.08 \times 10^{-9}$	[44]
P926	$H_2^+ + HCO \rightarrow CO + H_3^+$	$1.00 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P927	$H_3^+ + E \rightarrow H_2 + H$	$2.34 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.52})$	[44]
P928	$H_3^+ + E \rightarrow H + H + H$	$4.36 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.52})$	[44]
P929	$H_3^+ + C \rightarrow CH^+ + H_2$	$2.00 \times 10^{-9}$	[44]
P930	$H^+ + H^- \rightarrow H + H$	$7.51 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P931	$O^- + H^+ \rightarrow O + H$	$7.51 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P932	$O_2^- + H^+ \rightarrow O_2 + H$	$7.51 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P933	$H^+ + CH_4 \rightarrow CH_3^+ + H_2$	$2.30 \times 10^{-9}$	[44]
P934	$H^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + H$	$2.00 \times 10^{-9}$	[44]
P935	$H^+ + O \rightarrow O^+ + H$	$6.86 \times 10^{-11} \times ((T_{gas}/300.0)^{0.26}) \times \exp(-224.30/T_{gas})$	[44]
P936	$H^- + C \rightarrow CH + e$	$1.00 \times 10^{-9}$	[44]
P937	$H^- + CH_2 \rightarrow CH_3 + e$	$1.00 \times 10^{-9}$	[44]
P938	$H^- + CH_3 \rightarrow CH_4 + e$	$1.00 \times 10^{-9}$	[44]
P939	$H^- + CH \rightarrow CH_2 + e$	$1.00 \times 10^{-10}$	[44]
P940	$H^- + CN \rightarrow HCN + e$	$1.00 \times 10^{-10}$	[44]
P941	$H^- + CO \rightarrow HCO + e$	$2.00 \times 10^{-11}$	[44]
P942	$H^- + H \rightarrow H_2 + e$	$4.32 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.39}) \times \exp(-39.40/T_{gas})$	[44]
P943	$H^- + HCO \rightarrow H_2CO + e$	$1.00 \times 10^{-9}$	[44]
P944	$H^- + N \rightarrow NH + e$	$1.00 \times 10^{-9}$	[44]
P945	$H^- + O \rightarrow OH + e$	$1.00 \times 10^{-9}$	[44]
P946	$H^- + OH \rightarrow H_2O + e$	$1.00 \times 10^{-10}$	[44]
P947	$HO_2 + AN \rightarrow H + O_2 + AN$	$3.5 \times 10^{-19} \times \exp(-2.3 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P948	$H + O_2 + AN \rightarrow HO_2 + AN$	$4.1 \times 10^{-33} \times \exp(-5.0 \times 10^2/T_{gas})$	[42]
P949	$H_2 + O_2 \rightarrow H + HO_2$	$3.2 \times 10^{-19} \times \exp(-2.41 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P950	$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$2.2 \times 10^{-11}$	[42]
P951	$H_2O + O \rightarrow H + HO_2$	$2.8 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{0.37}) \times \exp(-2.8743 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P952	$H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$	$1.7 \times 10^{-11} \times \exp(-5.4 \times 10^2/T_{gas})$	[42]
P953	$H_2O + O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$4.3 \times 10^{-9} \times ((T_{gas}/300.0)^{0.5}) \times \exp(-3.66 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P954	$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$5.0 \times 10^{-10}$	[42]
P955	$H_2O + OH \rightarrow H_2 + HO_2$	$1.4 \times 10^{-13} \times \exp(-3.61 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P956	$H_2 + HO_2 \rightarrow H_2O + OH$	$1.1 \times 10^{-12} \times \exp(-9.4 \times 10^3/T_{gas})$	[42]

Tabela A.25: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P957	$OH + OH \rightarrow H + HO_2$	$2.0 \times 10^{-11} \times \exp(-2.02 \times 10^4/Tgas)$	[42]
P958	$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$4.2 \times 10^{-10} \times \exp(-9.5 \times 10^2/Tgas)$	[42]
P959	$OH + O_2 \rightarrow O + HO_2$	$2.2 \times 10^{-11} \times \exp(-2.82 \times 10^4/Tgas)$	[42]
P960	$O + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$8.3 \times 10^{-11} \times \exp(-5.0 \times 10^2/Tgas)$	[42]
P961	$HCO + O \rightarrow CO + OH$	$5.00 \times 10^{-11}$	[43]
P962	$HCO + O \rightarrow CO_2 + H$	$5.00 \times 10^{-11}$	[43]
P963	$HCO + H \rightarrow CO + H_2$	$1.50 \times 10^{-10}$	[43]
P964	$HCO + NO_2 \rightarrow CO + HNO_2$	$3.49 \times 10^{-24} \times ((Tgas/300.0)^{3.29}) \times \exp(-9.81/(R \times Tgas))$	[43]
P965	$HCO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO + H$	$1.94 \times 10^{-10} \times ((Tgas/300.0)^{-0.75}) \times \exp(-8.07/(R \times Tgas))$	[43]
P966	$HCO + NO \rightarrow CO + HNO$	$1.20 \times 10^{-11}$	[43]
P967	$H^- + HCO^+ \rightarrow H + H + CO$	$3.76 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.50})$	[44]
P968	$H^- + HCO^+ \rightarrow H + HCO$	$3.76 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.50})$	[44]
P969	$O^- + HCO^+ \rightarrow O + H + CO$	$3.76 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.50})$	[44]
P970	$O^- + HCO^+ \rightarrow O + HCO$	$3.76 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.50})$	[44]
P971	$O_2^- + HCO^+ \rightarrow O_2 + H + CO$	$3.76 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.50})$	[44]
P972	$O_2^- + HCO^+ \rightarrow O_2 + HCO$	$3.76 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.50})$	[44]
P973	$H_3CO^+ + e \rightarrow CH_2 + OH$	$4.20 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.78})$	[44]
P974	$H_3CO^+ + e \rightarrow CH + H_2O$	$1.40 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.78})$	[44]
P975	$H_3CO^+ + e \rightarrow CO + H_2 + H$	$2.10 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.78})$	[44]
P976	$H_2CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$	$2.29 \times 10^{-11} \times \exp(-292.70/(R \times Tgas))$	[43]
P977	$H_2CO + CH_3 \rightarrow CH_4 + HCO$	$1.60 \times 10^{-16} \times ((Tgas/300.0)^{6.10}) \times \exp(-8.23/(R \times Tgas))$	[43]
P978	$H_2CO + CN \rightarrow HCN + HCO$	$7.01 \times 10^{-11}$	[43]
P979	$H_2CO \rightarrow HCO + H$	$5.30 \times 10^{-2} \times ((Tgas/300.0)^{-5.54}) \times \exp(-405.00/(R \times Tgas))$	[43]
P980	$C^+ + H_2CO \rightarrow H_2CO^+ + C$	$7.80 \times 10^{-10} \times ((Tgas/300.0)^{-0.50})$	[44]
P981	$CH^+ + H_2O \rightarrow H_2CO^+ + H$	$5.80 \times 10^{-10} \times ((Tgas/300.0)^{-0.50})$	[44]
P982	$CH_2^+ + CO_2 \rightarrow H_2CO^+ + CO$	$1.60 \times 10^{-9}$	[44]
P983	$CH_2 + O_2^+ \rightarrow H_2CO^+ + O$	$4.30 \times 10^{-10}$	[44]
P984	$CH_2 + H_2CO^+ \rightarrow H_2CO + CH_2^+$	$4.20 \times 10^{-10}$	[44]
P985	$CH + H_2CO^+ \rightarrow H_2CO + CH^+$	$3.10 \times 10^{-10} \times ((Tgas/300.0)^{-0.50})$	[44]
P986	$H_2CO^+ + e \rightarrow CH_2 + O$	$2.50 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.70})$	[44]
P987	$H_2CO^+ + e \rightarrow CO + H_2$	$7.50 \times 10^{-8} \times ((Tgas/300.0)^{-0.70})$	[44]
P988	$H_2CO^+ + e \rightarrow CO + H + H$	$2.50 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.70})$	[44]
P989	$H_2CO^+ + e \rightarrow HCO + H$	$1.60 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-0.70})$	[44]
P990	$HNO + O \rightarrow OH + NO$	$5.99 \times 10^{-11}$	[43]
P991	$HNO + HNO \rightarrow H_2O + N_2O$	$1.40 \times 10^{-15} \times \exp(-12.97/(R \times Tgas))$	[43]
P992	$HNO \rightarrow NO + H$	$5.48 \times 10^{-7} \times ((Tgas/300.0)^{-1.24}) \times \exp(-210.00/(R \times Tgas))$	[43]
P993	$H + HNO \rightarrow H_2 + NO$	$3.01 \times 10^{-11} \times \exp(-4.16/(R \times Tgas))$	[43]



Tabela A.26: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P994	$OH + HNO \rightarrow H_2O + NO$	$8.00 \times 10^{-11} \times \exp(-4.16/(R \times T_{gas}))$	[43]
P995	$OH + NO \rightarrow HNO_2$	$2.49 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.05}) \times \exp(-3.02/(R \times T_{gas}))$	[43]
P996	$OH + NO_2 \rightarrow HNO_3$	$6.98 \times 10^{-29} \times ((T_{gas}/300.0)^{-5.40}) \times \exp(-9.15/(R \times T_{gas}))$	[43]
P997	$NH_3 + NO_3 \rightarrow HNO_3 + NH_2$	$4.59 \times 10^{-29} \times ((T_{gas}/298.0)^{3.57}) \times \exp(-7.07/(R \times T_{gas}))$	[43]
P998	$CN + HNO_2 \rightarrow HCN + NO_2$	$2.01 \times 10^{-11}$	[43]
P999	$OH + HNO_2 \rightarrow H_2O + NO_2$	$6.24 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/298.0)^{1.00}) \times \exp(-0.57/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1000	$HCO + HNO_2 \rightarrow CO + H_2O$	$3.16 \times 10^{-32} \times ((T_{gas}/298.0)^{6.12}) \times \exp(-38.46/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1001	$HNO_2 + H \rightarrow OH + HNO$	$1.26 \times 10^{-11} \times ((T_{gas}/298.0)^{0.86}) \times \exp(-20.79/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1002	$HNO_2 + H \rightarrow H_2 + NO_2$	$2.01 \times 10^{-11} \times \exp(-30.76/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1003	$HNO_3 + H \rightarrow H_2O + NO_2$	$1.39 \times 10^{-14} \times ((T_{gas}/298.0)^{3.29}) \times \exp(-26.27/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1004	$HNO_3 \rightarrow OH + NO_2$	$1.15 \times 10^{-06} \times \exp(-192.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1005	$O + HNO_2 \rightarrow OH + NO_2$	$1.00 \times 10^{-12} \times \exp(-2.00 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P1006	$H_2O + NO_2 \rightarrow OH + HNO_2$	$1.40 \times 10^{-12} \times \exp(-21136.00/T_{gas})$	[42]
P1007	$O + HNO_2 \rightarrow O_2 + HNO$	$5.00 \times 10^{-12} \times \exp(-8.00 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P1008	$NO + OH \rightarrow HNO + O$	$3.40 \times 10^{-12} \times ((300.0/T_{gas})^{0.5}) \times \exp(-27468.0/T_{gas})$	[42]
P1009	$NO + H_2O \rightarrow HNO + OH$	$7.40 \times 10^{-11} \times ((300.0/T_{gas})^{0.5}) \times \exp(-36338.0/T_{gas})$	[42]
P1010	$NO + HO_2 \rightarrow O_2 + HNO$	$3.30 \times 10^{-13} \times \exp(-1.00 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P1011	$NO + H_2 \rightarrow HNO + H$	$9.10 \times 10^{-11} \times \exp(-29686.00/T_{gas})$	[42]
P1012	$HNO_3 + O \rightarrow O_2 + HNO_2$	$1.00 \times 10^{-11} \times \exp(-8.00 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P1013	$O_3 + H \rightarrow OH + O_2$	$2.8 \times 10^{-11} \times ((T_{gas}/300.0)^{0.75})$	[42]
P1014	$OH + O_2 \rightarrow O_3 + H$	$2.7 \times 10^{-13} \times ((T_{gas}/300.0)^{1.44}) \times \exp(-3.86 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P1015	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.6 \times 10^{-12} \times \exp(-1.0 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P1016	$HO_2 + O_2 \rightarrow O_3 + OH$	$1.5 \times 10^{-15}$	[42]
P1017	$O_3 + HO_2 \rightarrow OH + O_2 + O_2$	$3.3 \times 10^{-14} \times \exp(-1.0 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P1018	$O_3 + H_2 \rightarrow OH + HO_2$	$1.0 \times 10^{-13} \times \exp(-1.0 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P1019	$CH_3 + O_3 \rightarrow CH_3O + O_2$	$9.68 \times 10^{-14}$	[43]
P1020	$N + HO_2 \rightarrow NO + OH$	$1.7 \times 10^{-11} \times \exp(-1.0 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P1021	$NO + OH \rightarrow N + HO_2$	$4.5 \times 10^{-12} \times \exp(-4.163 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P1022	$NO + H \rightarrow N + OH$	$2.8 \times 10^{-10} \times \exp(-2.45 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P1023	$N + OH \rightarrow NO + H$	$7.5 \times 10^{-11}$	[42]
P1024	$NO + OH \rightarrow H + NO_2$	$5.8 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{0.5}) \times \exp(-1.55 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P1025	$H + NO_2 \rightarrow NO + OH$	$5.8 \times 10^{-10} \times \exp(-7.4 \times 10^2/T_{gas})$	[42]

Tabela A.27: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P1026	$NO_2 + OH \rightarrow NO + HO_2$	$2.9 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{0.5}) \times \exp(-6.0 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P1027	$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$	$8.6 \times 10^{-11} \times ((T_{gas}/300.0)^{0.5}) \times \exp(-1.2 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P1028	$O^+ + NO_2 \rightarrow O_2 + NO^+$	$8.30 \times 10^{-10}$	[43]
P1029	$CH_2 + NO_2 \rightarrow H_2CO + NO$	$6.91 \times 10^{-11}$	[43]
P1030	$N_2O + OH \rightarrow N_2 + HO_2$	$1.0 \times 10^{-12} \times \exp(-5.0 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P1031	$N_2 + HO_2 \rightarrow N_2O + OH$	$1.2 \times 10^{-12} \times \exp(-2.016 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P1032	$N_2O + H \rightarrow N_2 + OH$	$1.3 \times 10^{-10} \times \exp(-7.6 \times 10^3/T_{gas})$	[42]
P1033	$N_2 + OH \rightarrow N_2O + H$	$4.2 \times 10^{-12} \times \exp(-3.9967 \times 10^4/T_{gas})$	[42]
P1034	$NO_3 + H \rightarrow NO_2 + OH$	$5.8 \times 10^{-10} \times \exp(-7.5 \times 10^2/T_{gas})$	[42]
P1035	$H^- + NO^+ \rightarrow H + NO$	$7.51 \times 10^{-8} \times ((T_{gas}/300.0)^{-0.50})$	[44]
P1036	$NO + NH \rightarrow H_2O + H$	$1.17 \times 10^{-10} \times ((T_{gas}/300.0)^{-1.03}) \times \exp(-3.49/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1037	$O_2 + NH \rightarrow HNO + O$	$1.12 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{0.09}) \times \exp(-44.65/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1038	$O_2 + NH \rightarrow OH + NO$	$1.29 \times 10^{-11} \times ((T_{gas}/300.0)^{-1.38}) \times \exp(-23.73/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1039	$NH + NH \rightarrow NH_2 + N$	$3.74 \times 10^{-15} \times ((T_{gas}/300.0)^{3.38}) \times \exp(-1.43/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1040	$H_2O + NH \rightarrow OH + NH_2$	$3.74 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{1.60}) \times \exp(-117/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1041	$CH_4 + NH \rightarrow CH_3 + NH_2$	$4.12 \times 10^{-12} \times ((T_{gas}/300.0)^{2.28}) \times \exp(-85.08/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1042	$CN + NH_3 \rightarrow HCN + NH_2$	$1.66 \times 10^{-11}$	[43]
P1043	$O(^1D) + NH_3 \rightarrow OH + NH_2$	$2.51 \times 10^{-10}$	[43]
P1044	$OH + NH_3 \rightarrow H_2O + NH_2$	$3.34 \times 10^{-13} \times ((T_{gas}/300.0)^{2.75}) \times \exp(-0.31/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1045	$CH_3OH + NH_2 \rightarrow CH_2OH + NH_3$	$1.50 \times 10^{-15}$	[43]
P1046	$NH_2 + HNO \rightarrow NH_3 + NO$	$1.80 \times 10^{-20} \times ((T_{gas}/300.0)^{6.41}) \times \exp(7.61/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1047	$OH + NH_2 \rightarrow O(^1D) + NH_3$	$3.02 \times 10^{-14} \times ((T_{gas}/300.0)^{2.36}) \times \exp(-255.00/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1048	$NH_2 + O \rightarrow H + HNO$	$7.47 \times 10^{-11}$	[43]
P1049	$NH_2 + O \rightarrow OH + NH$	$1.16 \times 10^{-11}$	[43]
P1050	$NH_2 + NH_2 \rightarrow NH_3 + NH$	$5.07 \times 10^{-15} \times ((T_{gas}/300.0)^{3.53}) \times \exp(-2.31/(R \times T_{gas}))$	[43]
P1051	$H^+ + NO \rightarrow NO^+ + H$	$1.90 \times 10^{-9}$	[42]
P1052	$N^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + N$	$2.80 \times 10^{-9}$	[42]
P1053	$O^+ + H \rightarrow H^+ + O$	$6.80 \times 10^{-10}$	[42]
P1054	$O^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + O$	$3.20 \times 10^{-9}$	[42]
P1055	$N_2^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + N_2$	$2.30 \times 10^{-9}$	[42]
P1056	$NH^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + N$	$2.30 \times 10^{-10}$	[42]
P1057	$NH^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + NH$	$4.50 \times 10^{-10}$	[42]

Tabela A.28: Continuação

Índice	Reação	Taxa [ $k_j(s^{-1}, cm^3s^{-1}, cm^6s^{-1})$ ]	Referência
P1058	$NH^+ + O_2 \rightarrow NO^+ + OH$	$2.10 \times 10^{-10}$	[42]
P1059	$NH^+ + NO \rightarrow NO^+ + NH$	$7.10 \times 10^{-10}$	[42]
P1060	$NH^+ + H_2O \rightarrow H_2O^+ + NH$	$1.10 \times 10^{-9}$	[42]
P1061	$N_2(A^3) + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_3 + H$	$1.50 \times 10^{-12}$	[86]
P1062	$N_2(a'^1) + CH_4 \rightarrow N_2 + C + H_2 + H$	$3.00 \times 10^{-10}$	[86]
P1063	$N_2(a'^1) + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_3 + H$	$3.00 \times 10^{-10}$	[86]
P1064	$N_2(a'^1) + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_2 + H_2$	$3.00 \times 10^{-10}$	[86]
P1065	$N_2(A^3) + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_2 + H_2$	$1.35 \times 10^{-13}$	[86]
P1066	$N_2(A^3) + C_2H_4 \rightarrow N_2 + C_2H_2 + H_2$	$1.10 \times 10^{-10}$	[86]
P1067	$N_2(a'^1) + C_2H_4 \rightarrow N_2 + C_2H_2 + H_2$	$2.00 \times 10^{-10}$	[86]
P1068	$N_2(A^3) + C_2H_2 \rightarrow N_2 + C_2H + H$	$2.50 \times 10^{-10}$	[86]
P1069	$N_2(a'^1) + C_2H_2 \rightarrow N_2 + C_2H + H$	$3.00 \times 10^{-10}$	[86]
P1070	$N_2(A^3) + CH_3 \rightarrow N_2 + CH_2 + H$	$4.50 \times 10^{-11}$	[86]
P1071	$N_2(A^3) + HCN \rightarrow N_2 + CN + H$	$6.00 \times 10^{-12}$	[86]
P1072	$N(^2P) + H_2 \rightarrow NH + H$	$4.60 \times 10^{-11} \times \exp(-880.0/T_{gas})$	[86]
P1073	$N(^2P) + NH_3 \rightarrow NH + NH_2$	$5.00 \times 10^{-11}$	[86]
P1074	$O_2(b^1) + H \rightarrow OH + O$	$1.83 \times 10^{-10} \times \exp(-1620.0/T_{gas})$	[86]
P1075	$O_2(a^1) + H_2 \rightarrow HO_2 + H$	$3.49 \times 10^{-10} \times \exp(-18216.0/T_{gas})$	[86]
P1076	$O_2(b^1) + H_2 \rightarrow HO_2 + H$	$3.49 \times 10^{-10} \times \exp(-11508.0/T_{gas})$	[86]
P1077	$O_2(a^1) + OH \rightarrow HO_2 + O$	$2.16 \times 10^{-10} \times \exp(-17132.0/T_{gas})$	[86]
P1078	$O_2(b^1) + OH \rightarrow HO_2 + O$	$2.16 \times 10^{-10} \times \exp(-10111.0/T_{gas})$	[86]
P1079	$C_2H + CH_3OH \rightarrow C_2H_2 + CH_3 + O$	$2.01 \times 10^{-12}$	[86]
P1080	$C_2H + CH_3OH \rightarrow C_2H_2 + CH_2 + OH$	$1.00 \times 10^{-11}$	[86]
P1081	$CH_3OH + C_2H \rightarrow C_2H_2 + CH_2OH$	$1.00 \times 10^{-11}$	[86]

## B Densidade das espécies intermediárias

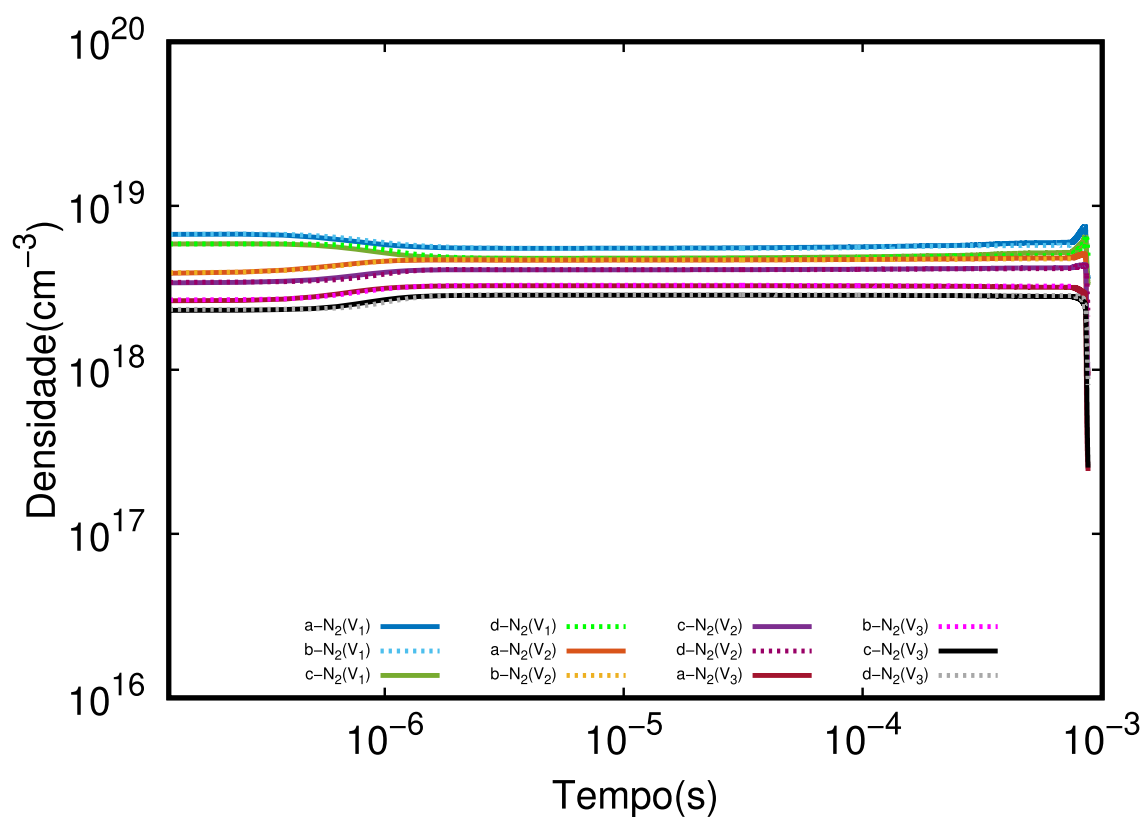


Figura B.1: Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies N<sub>2</sub>(v<sub>1</sub>, v<sub>2</sub>, v<sub>3</sub>).

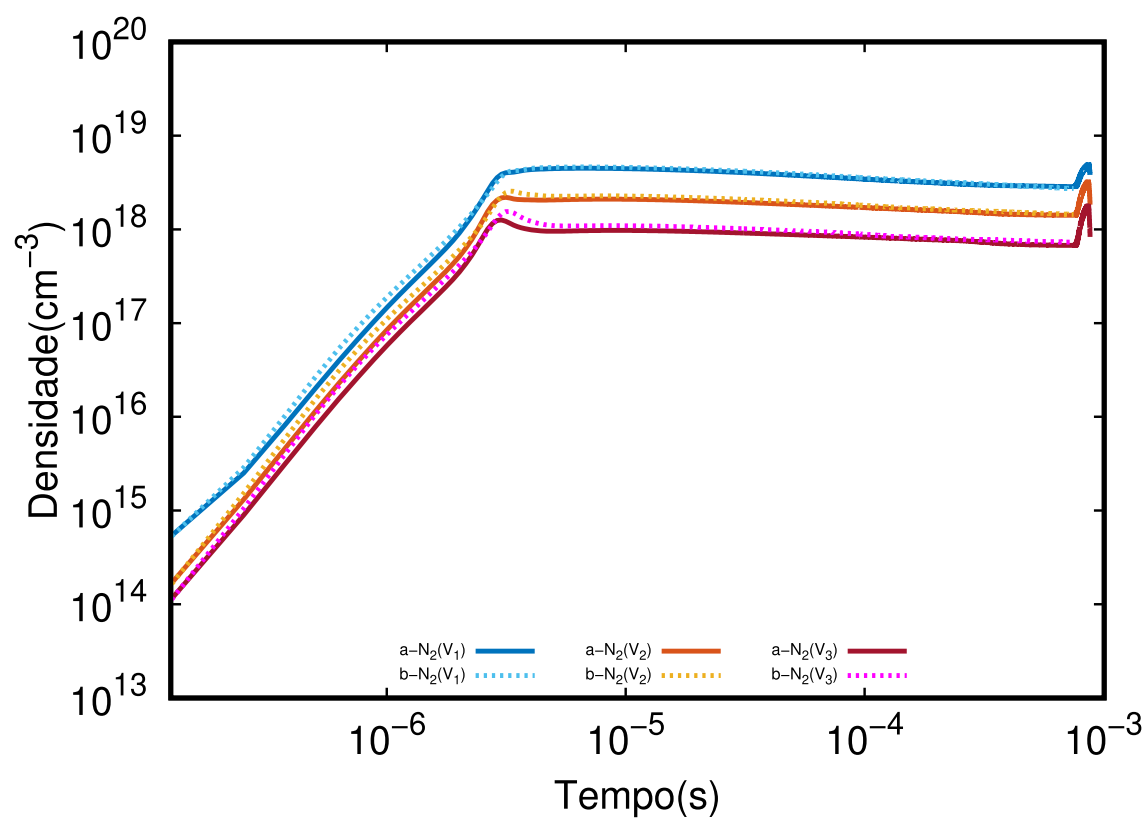


Figura B.2: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies  $\text{N}_2(v_1, v_2, v_3)$ .

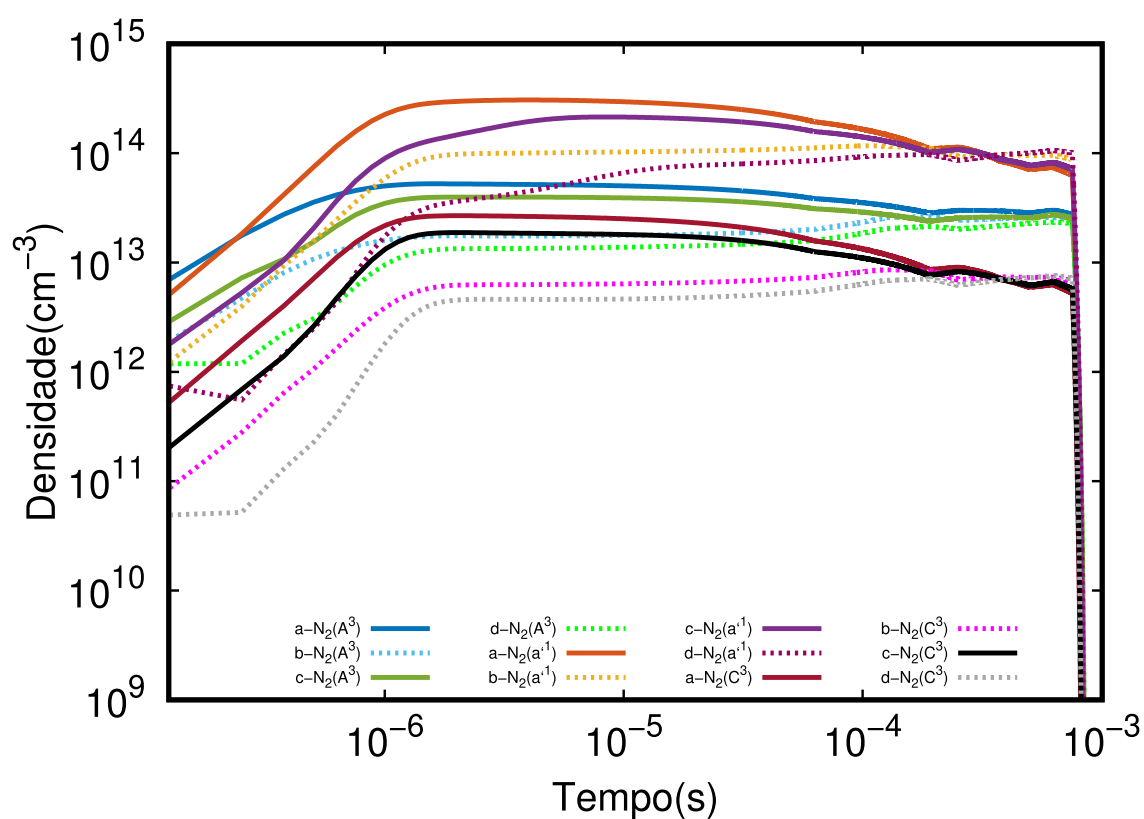


Figura B.3: Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies  $N_2(A^3)$ ,  $N_2(a^1)$  e  $N_2(C^3)$ .

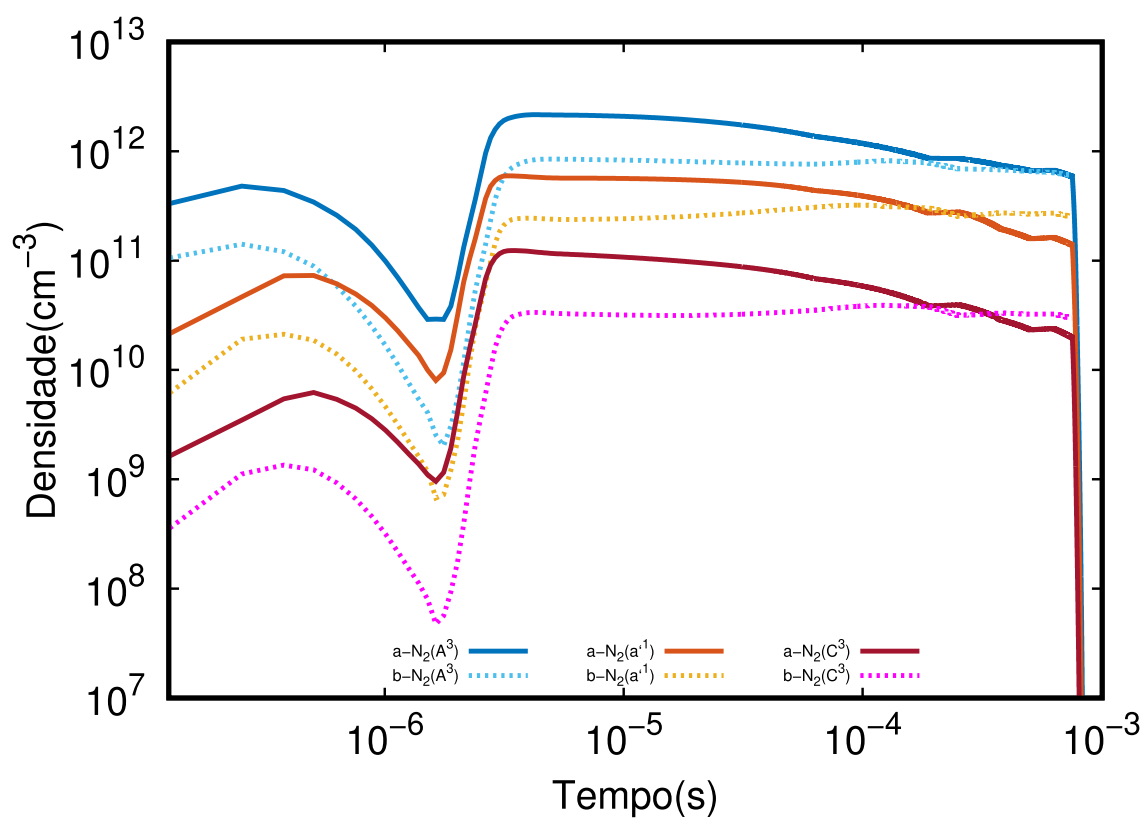


Figura B.4: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies  $\text{N}_2(\text{A}^3)$ ,  $\text{N}_2(\text{a}^1)$  e  $\text{N}_2(\text{C}^3)$ .



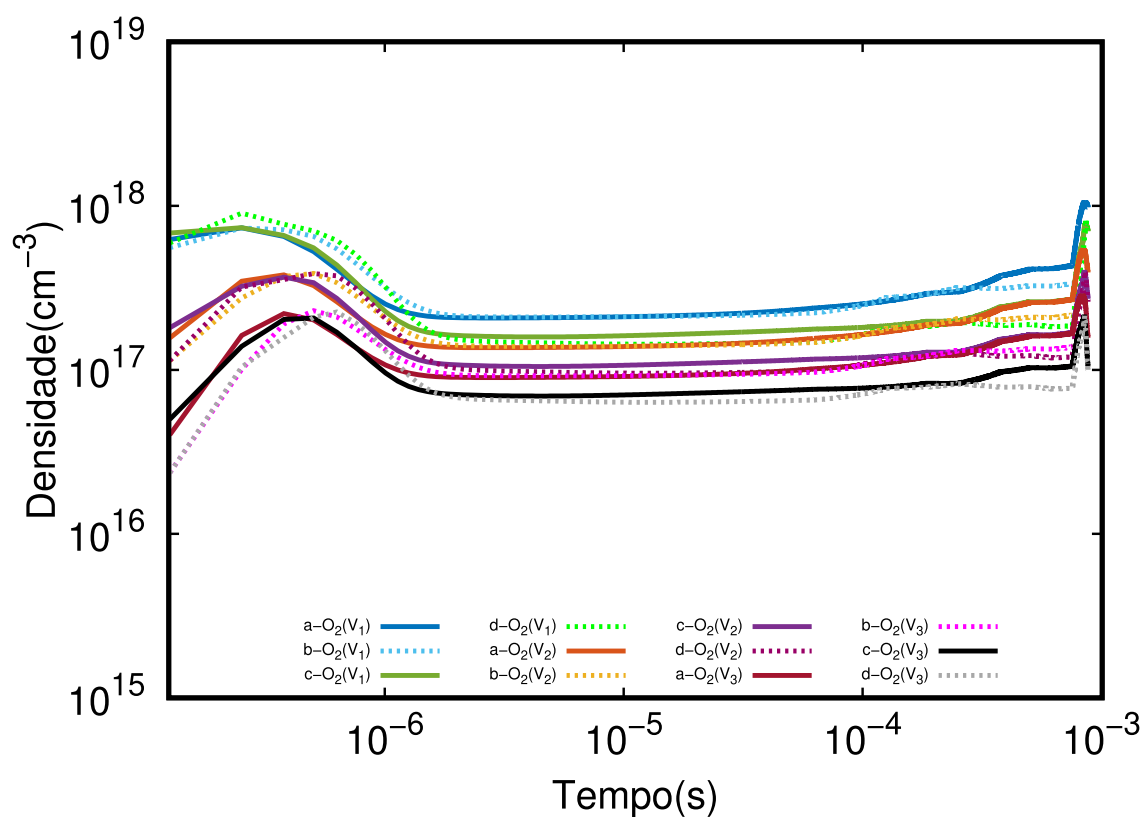


Figura B.5: Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies  $\text{O}_2(v_1, v_2, v_3)$ .

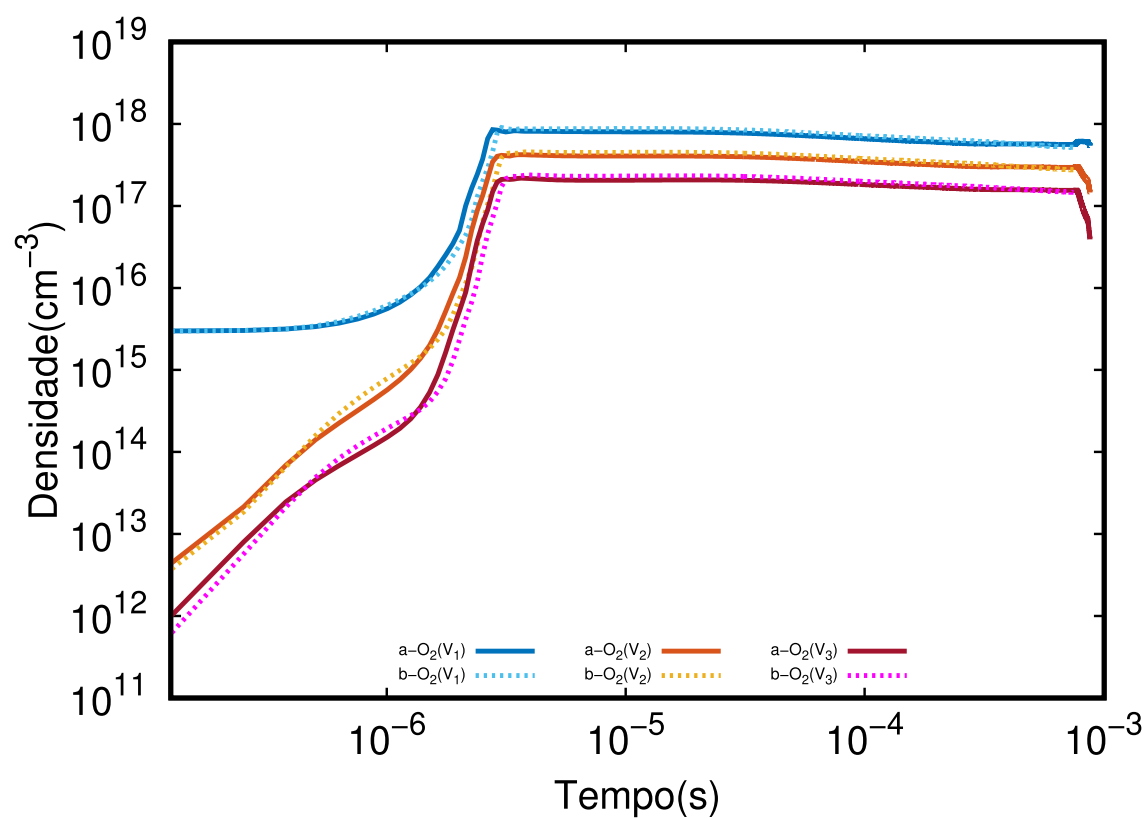


Figura B.6: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies  $\text{O}_2(v_1, v_2, v_3)$ .

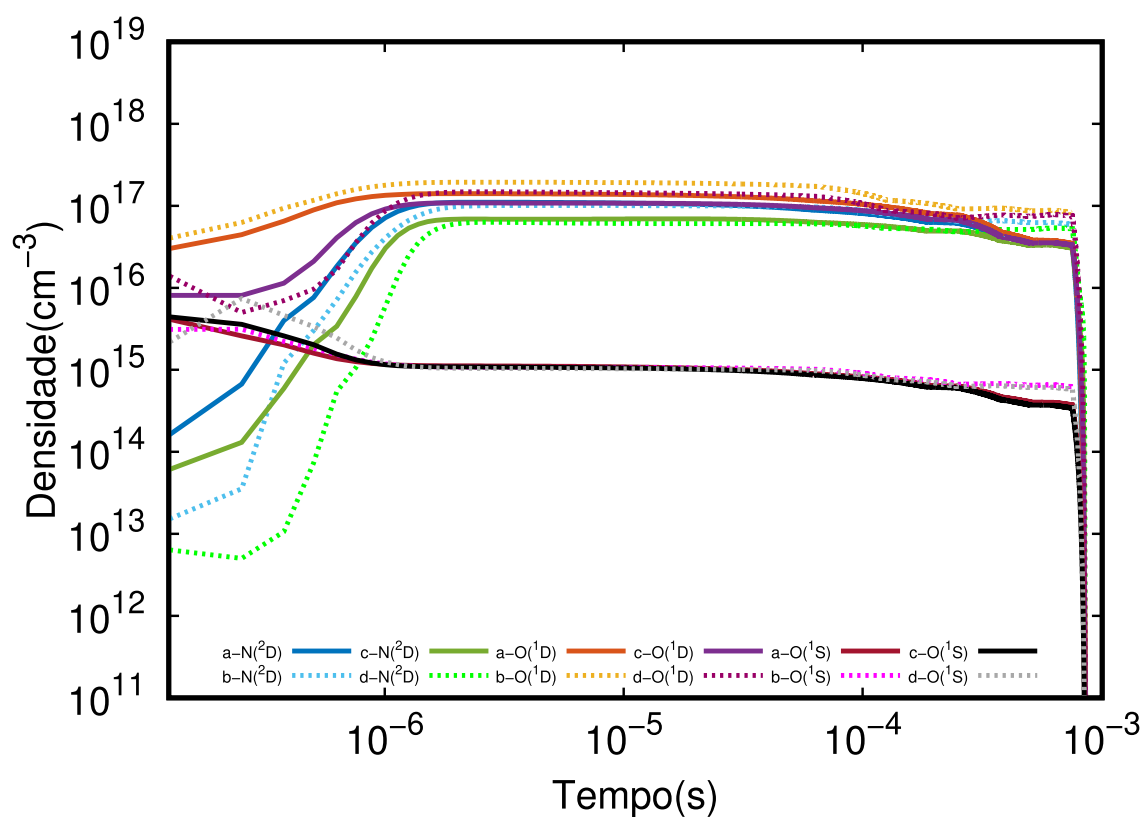


Figura B.7: Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies N(²D), O(¹D) e O(¹S).

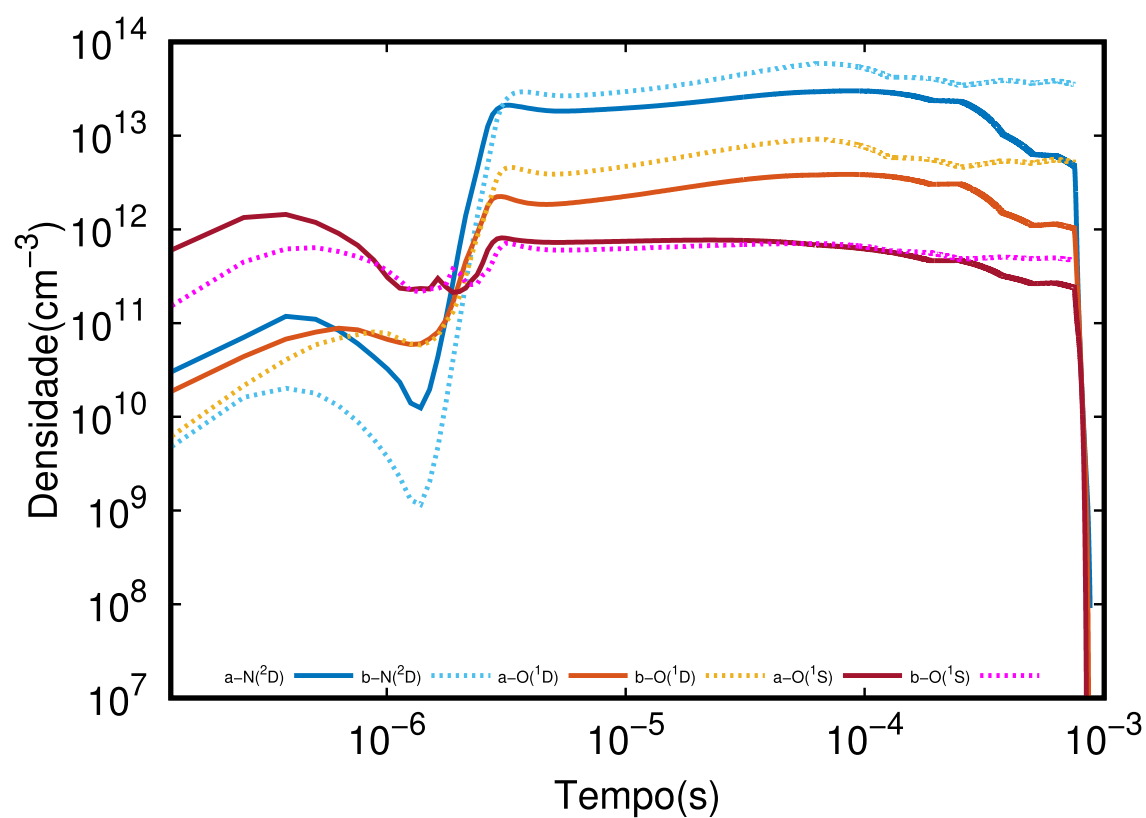


Figura B.8: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies N( $^2$ D), O( $^1$ D) e O( $^1$ S).

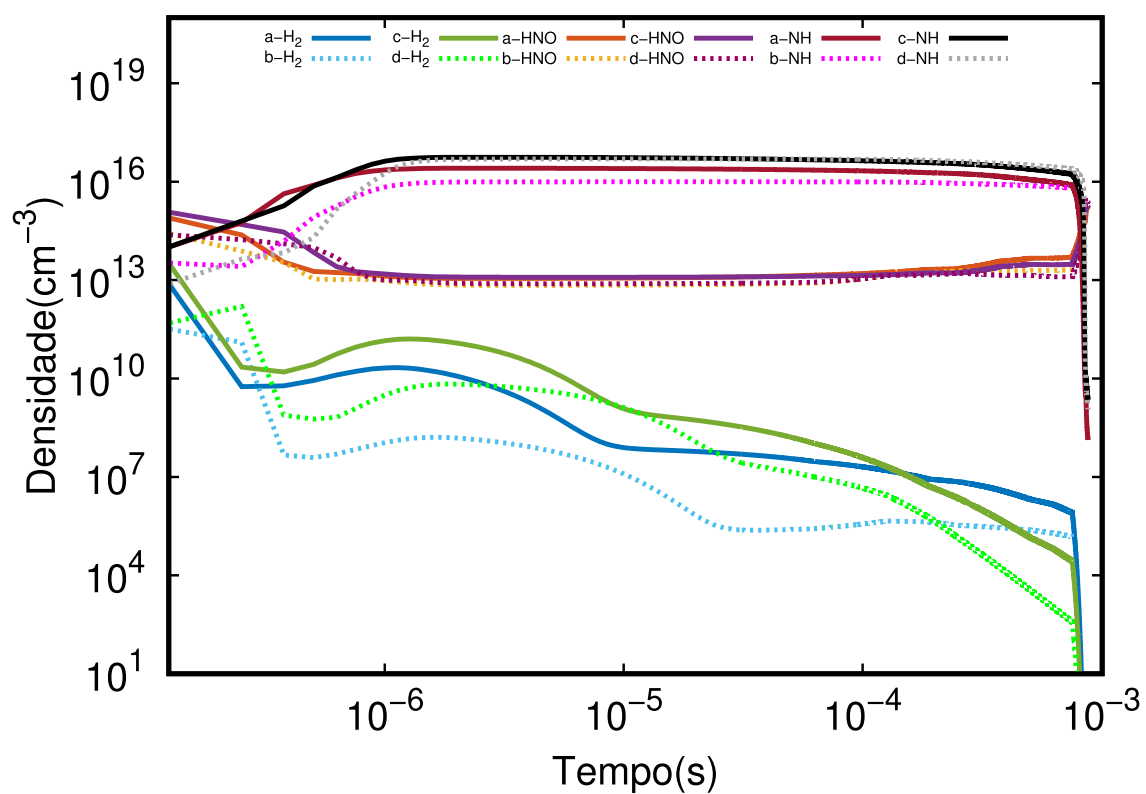


Figura B.9: Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies  $\text{H}_2$ ,  $\text{HNO}$ , e  $\text{NH}$ .

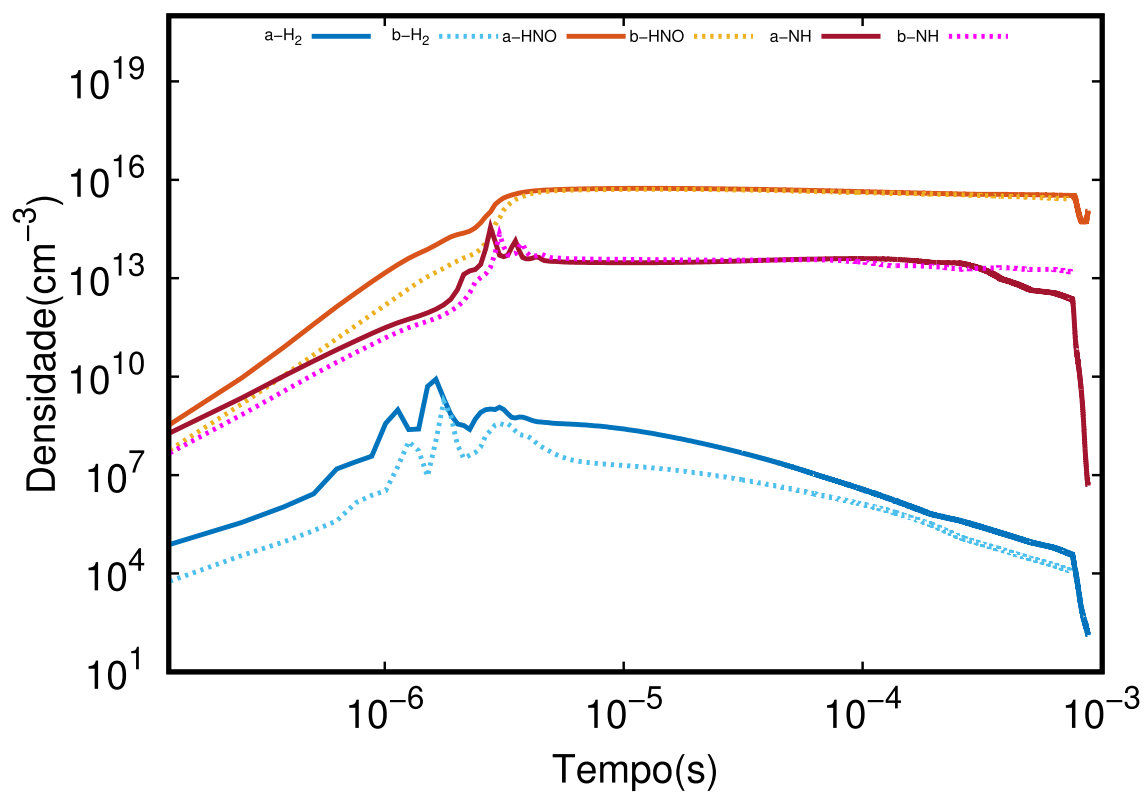


Figura B.10: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies  $\text{H}_2$ ,  $\text{HNO}$ , e  $\text{NH}$ .

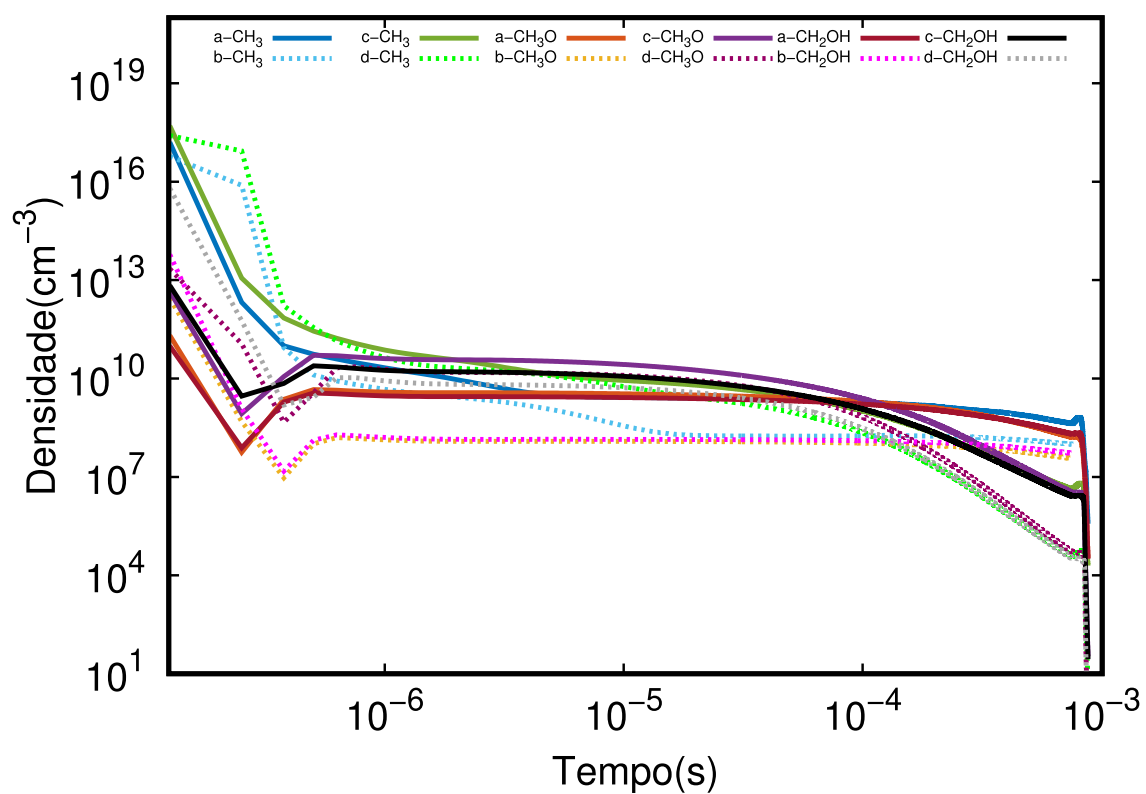


Figura B.11: Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ , e  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

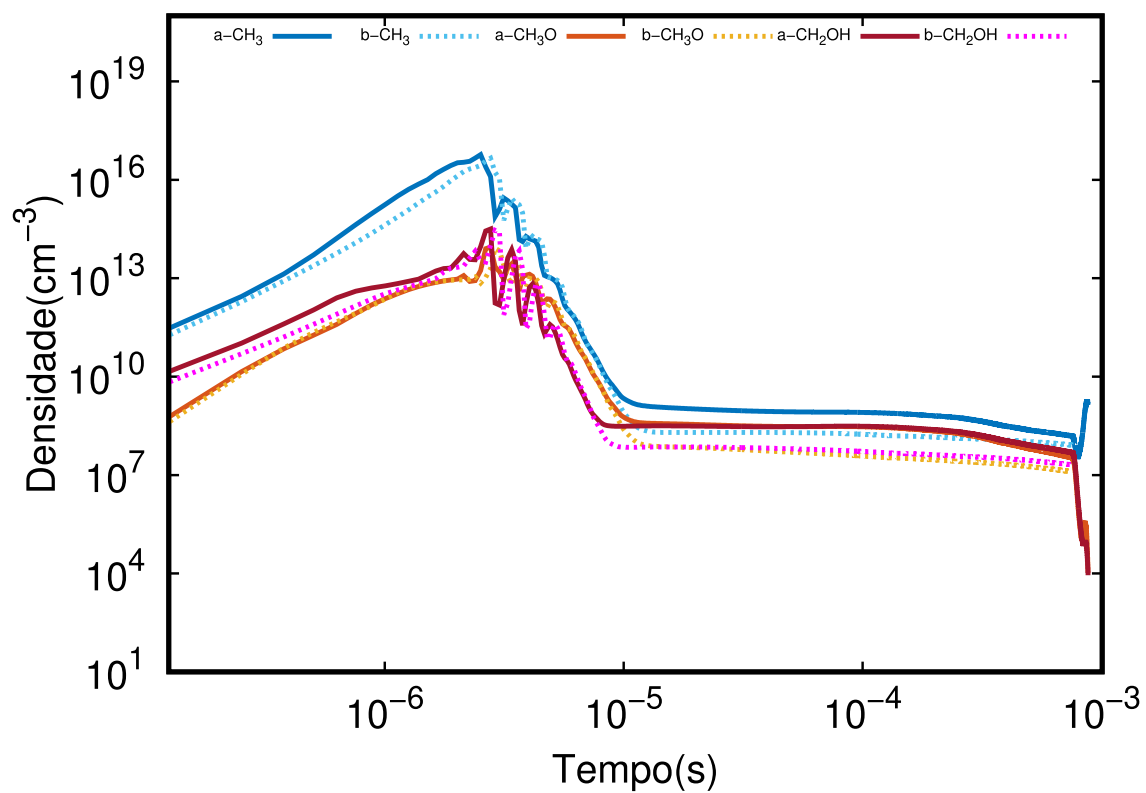


Figura B.12: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ , e  $\text{CH}_2\text{OH}$ .



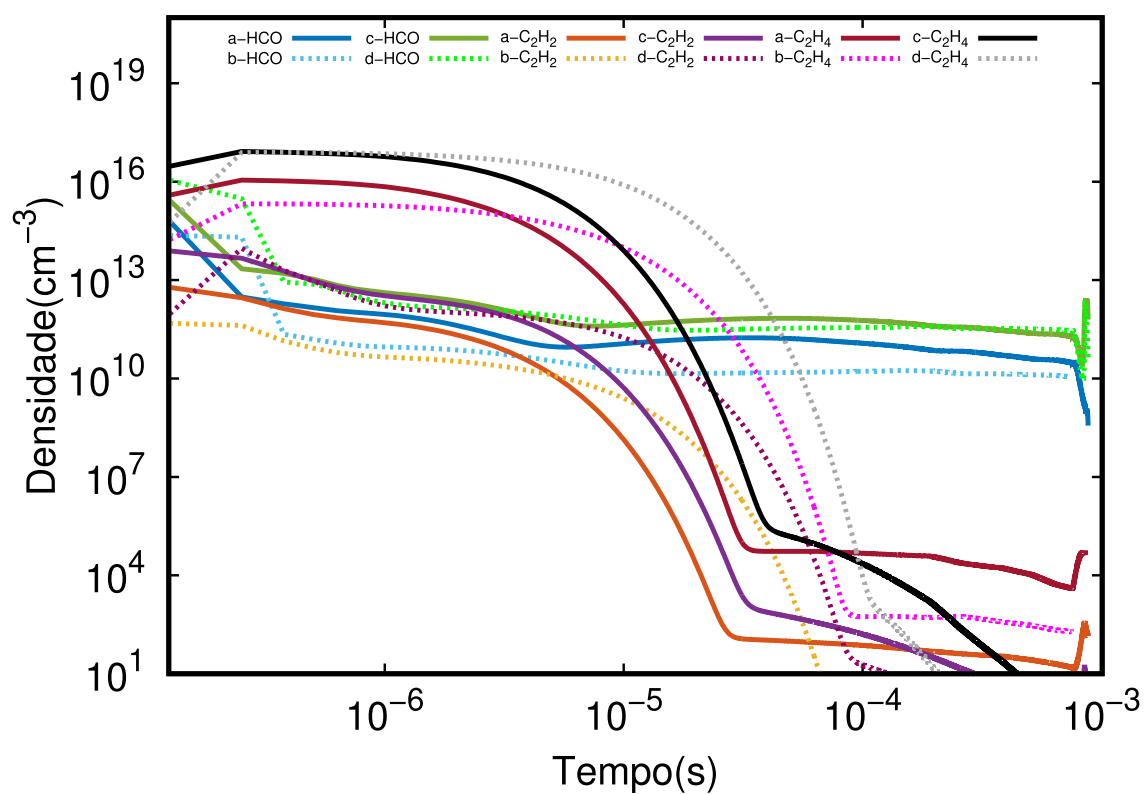


Figura B.13: Gráfico temporal no nó A, Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas parâmetro 10% e pontilhadas 40%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies HCO,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , e  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

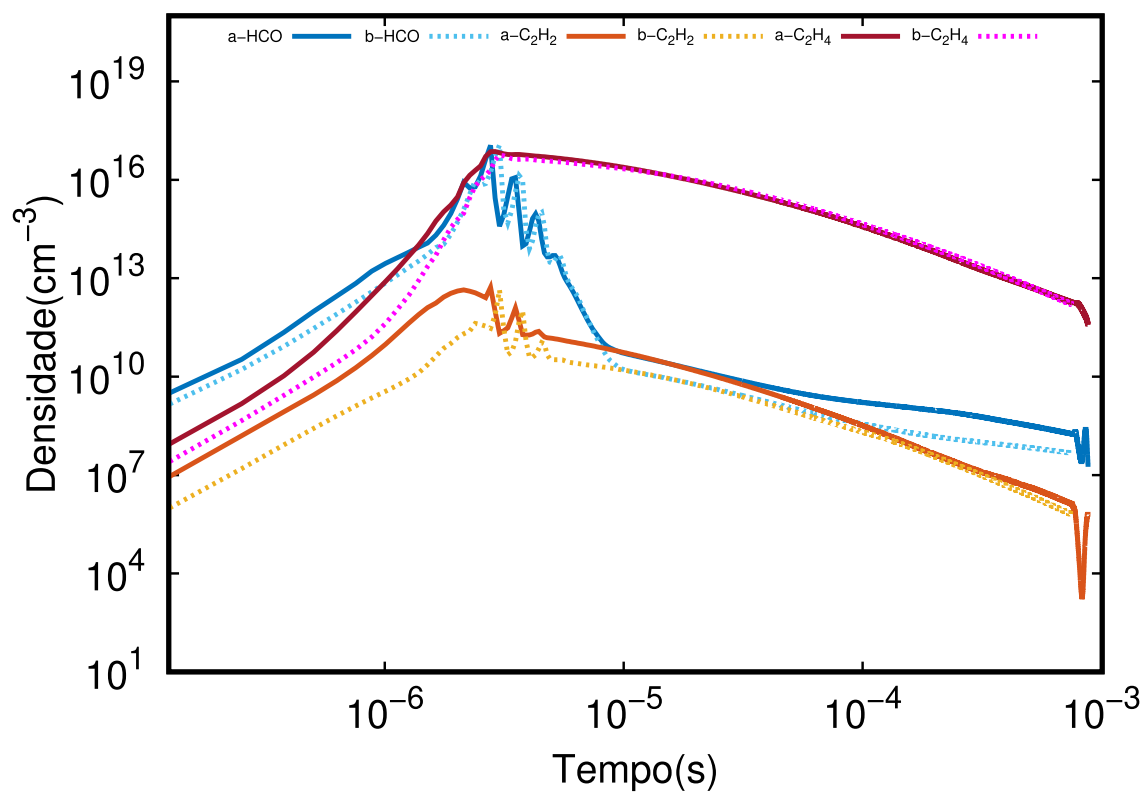


Figura B.14: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas solidas 'a' parâmetro 10% e pontilhadas 'b' 40%, para as espécies HCO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

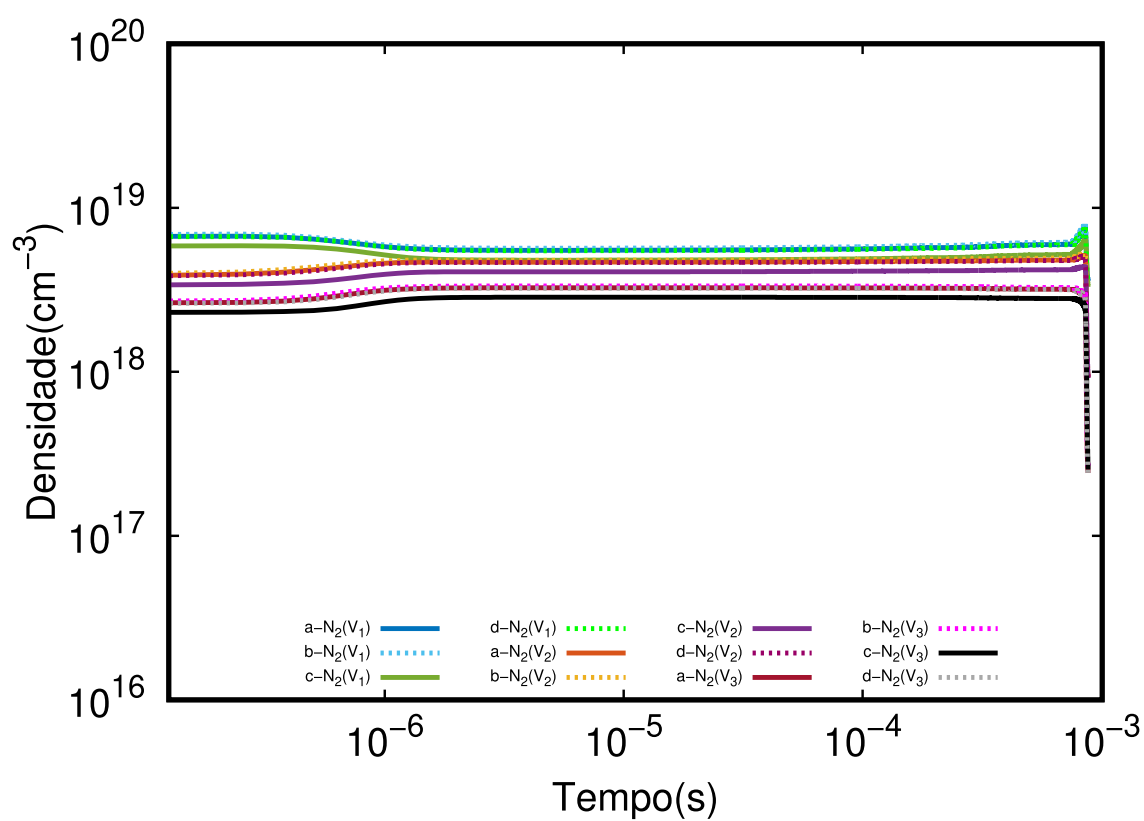


Figura B.15: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies  $\text{N}_2(v_1, v_2, v_3)$ .

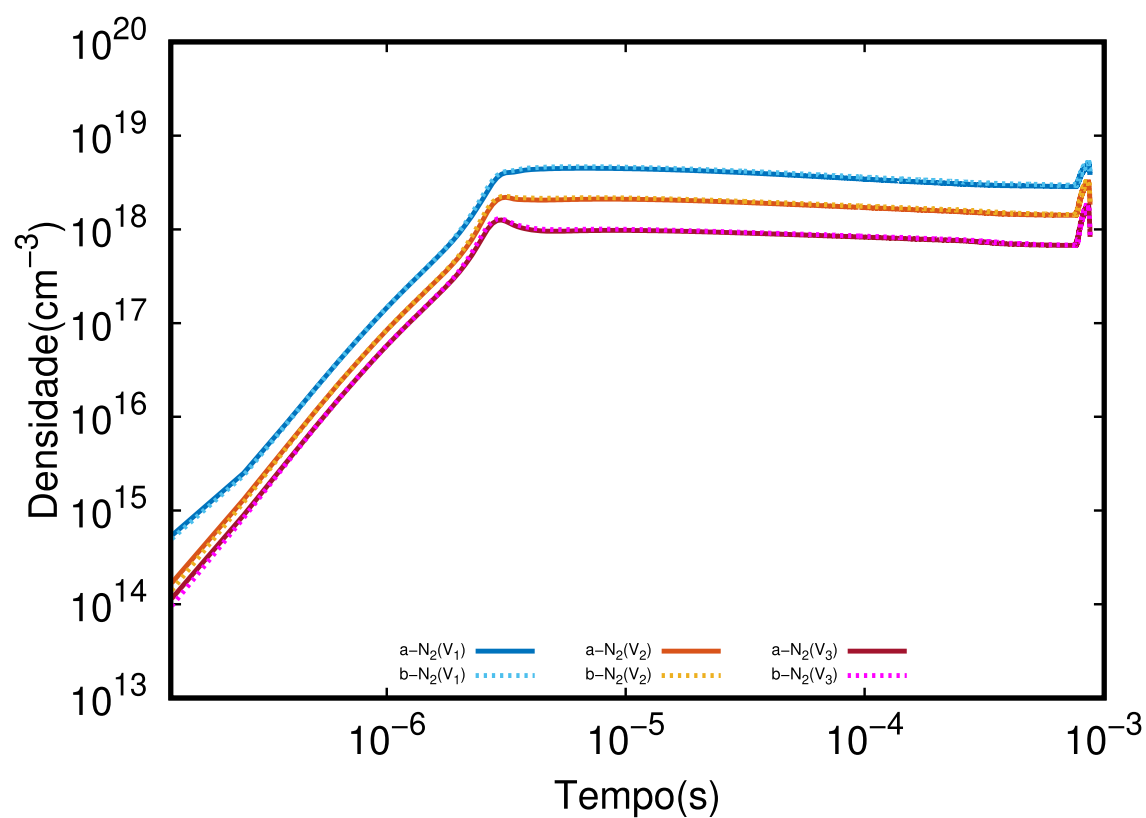


Figura B.16: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies  $\text{N}_2(v_1, v_2, v_3)$ .

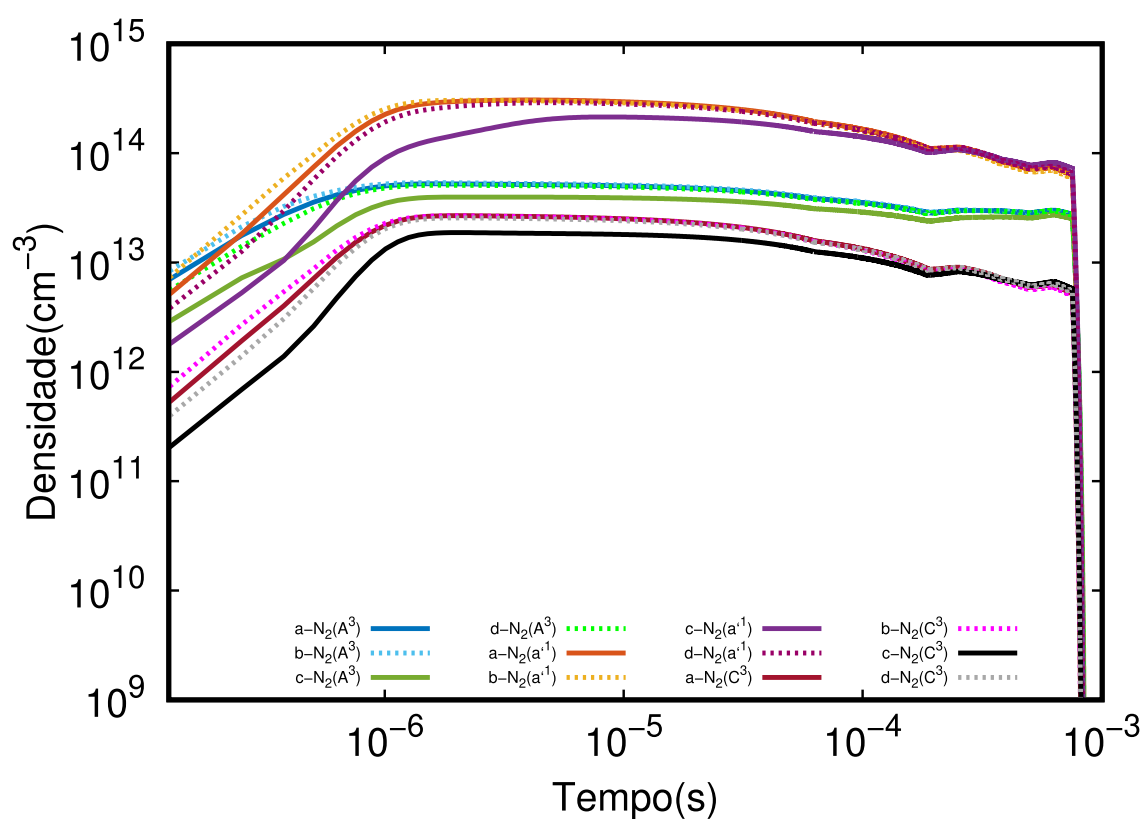


Figura B.17: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a' e 'b' são referentes a simulação em 2D, 'c' e 'd' a simulação 0D, para as espécies  $\text{N}_2(\text{A}^3)$ ,  $\text{N}_2(\text{a}^1)$  e  $\text{N}_2(\text{C}^3)$ .

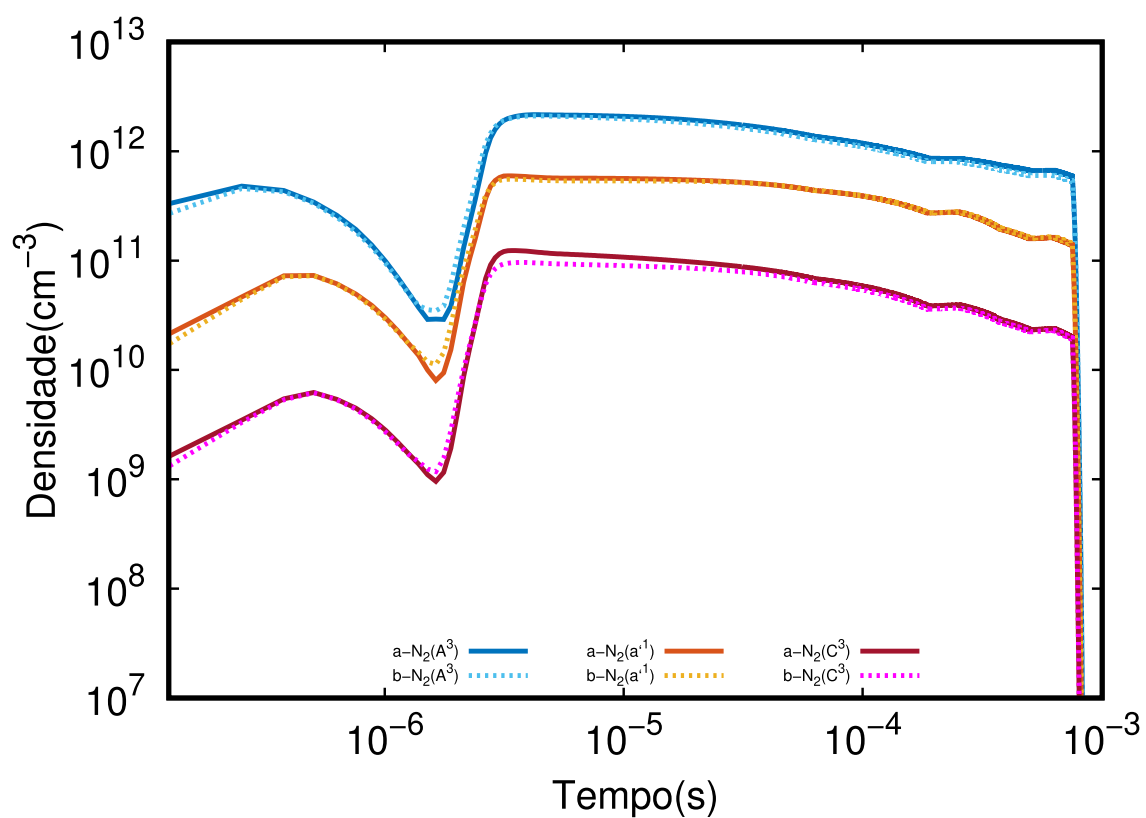


Figura B.18: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies  $\text{N}_2(\text{A}^3)$ ,  $\text{N}_2(\text{a}^1)$  e  $\text{N}_2(\text{C}^3)$ .

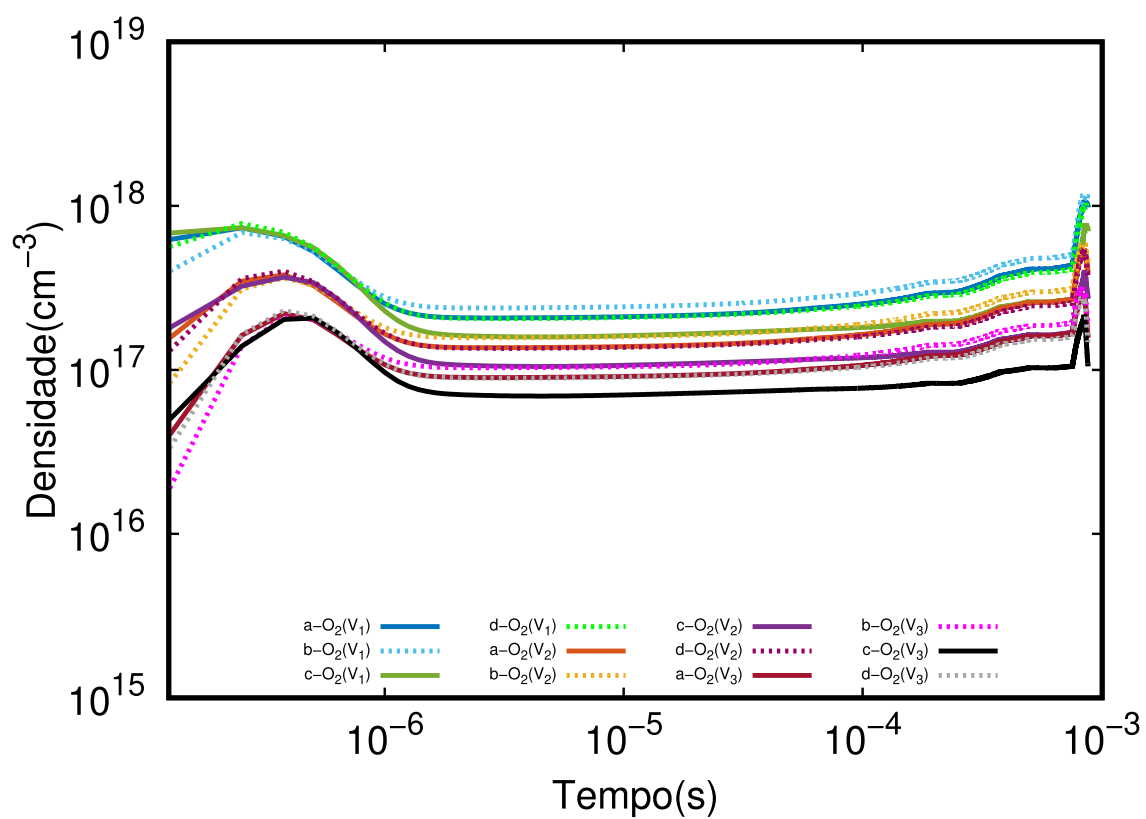


Figura B.19: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies  $O_2(v_1, v_2, v_3)$ .

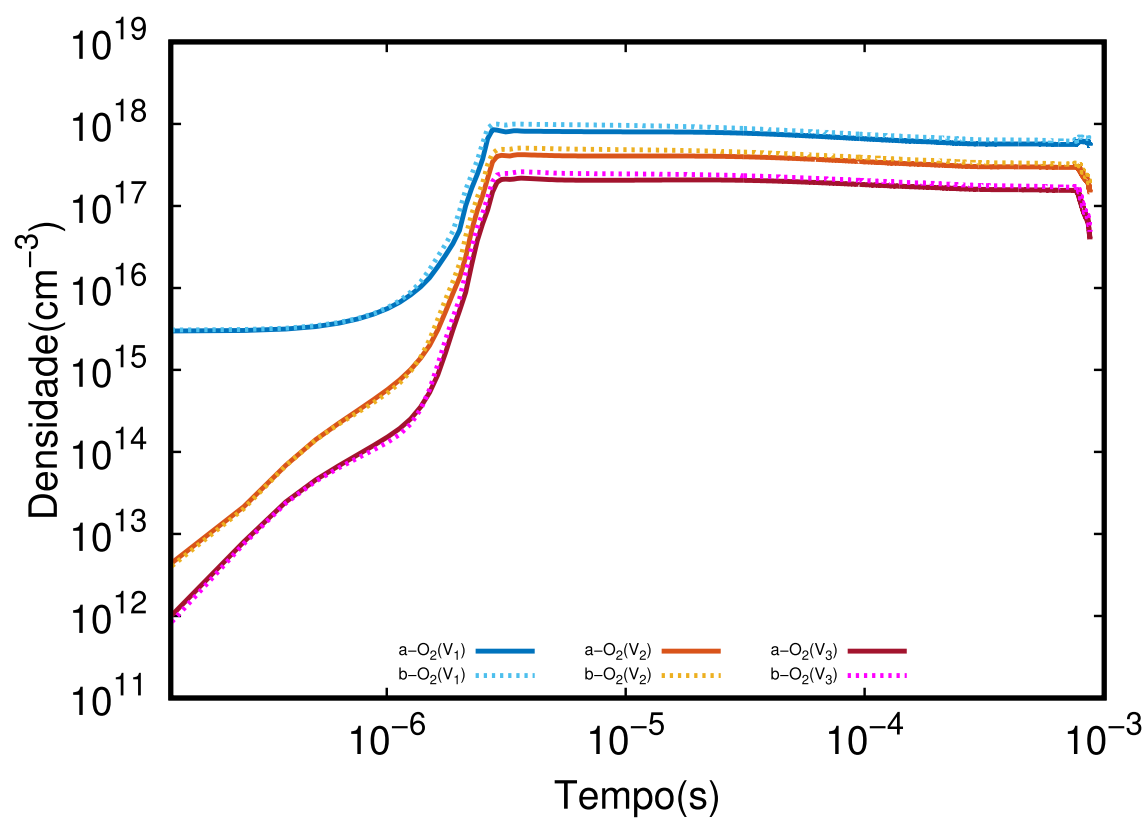


Figura B.20: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies  $O_2(v_1, v_2, v_3)$ .



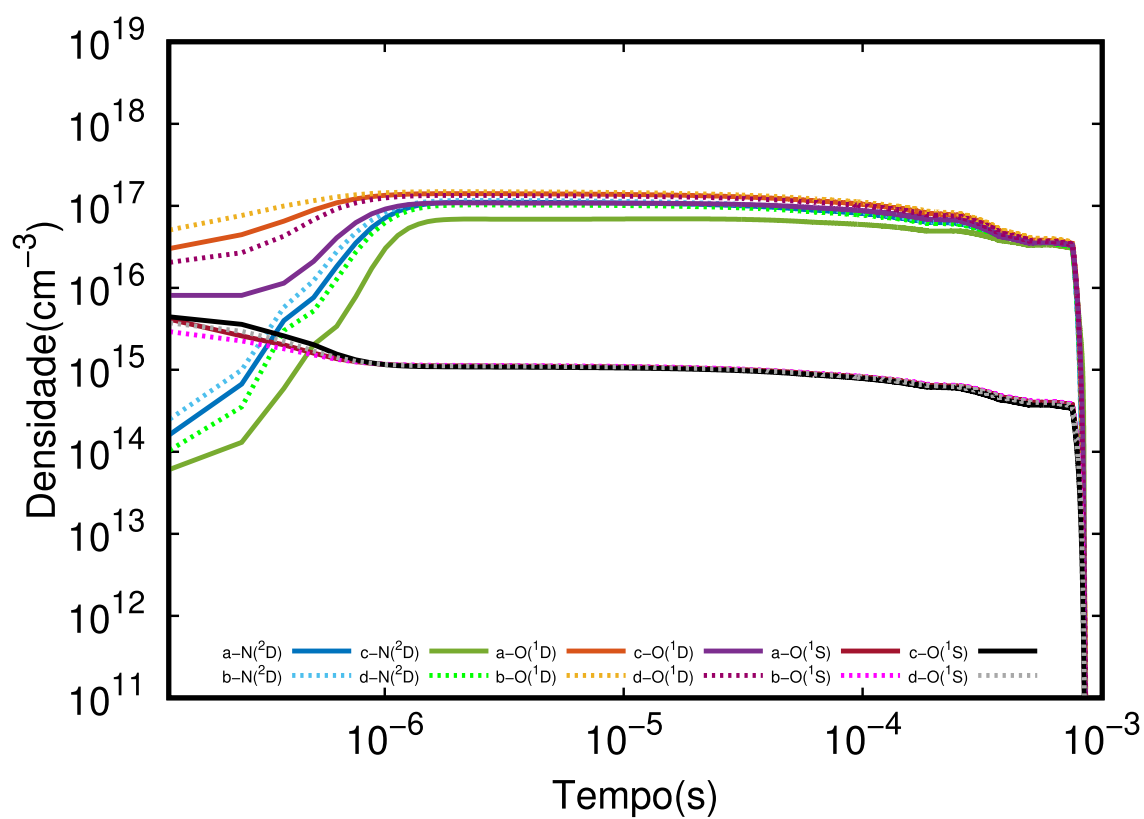


Figura B.21: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies  $N(^2D)$ ,  $O(^1D)$  e  $O(^1S)$ .

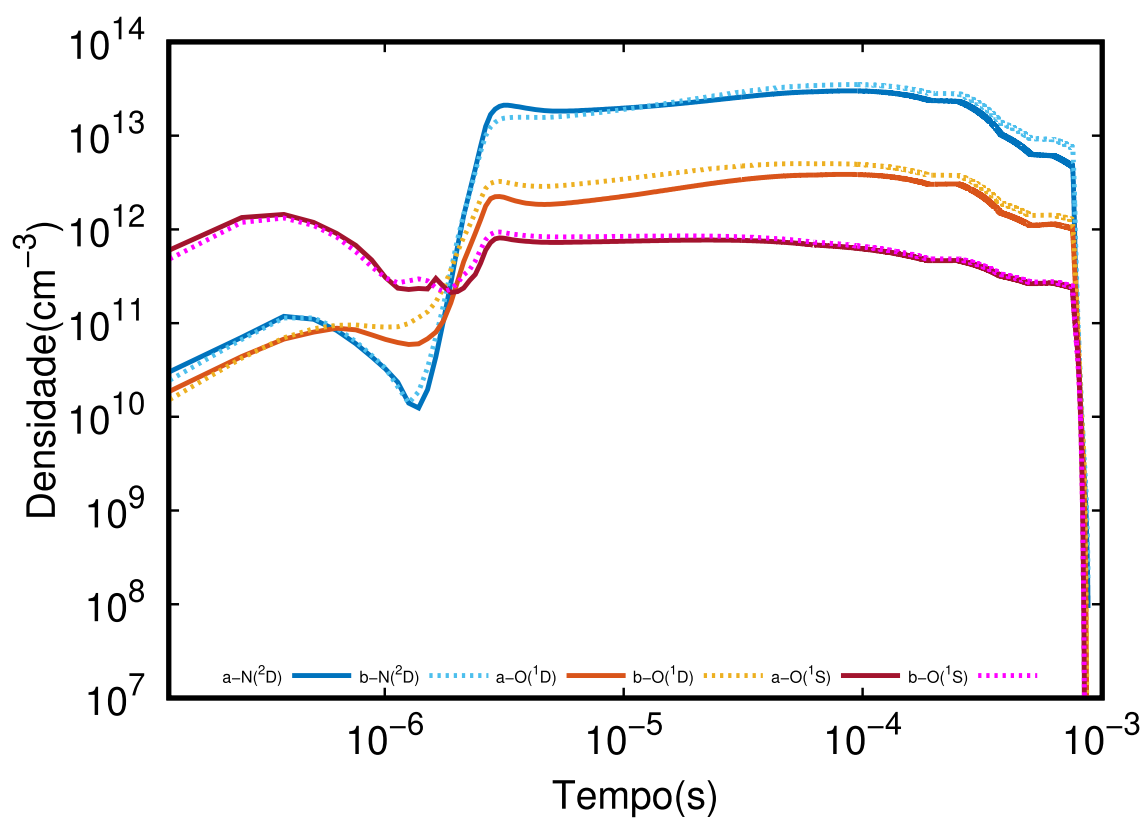


Figura B.22: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies  $\text{N}(^2\text{D})$ ,  $\text{O}(^1\text{D})$  e  $\text{O}(^1\text{S})$ .

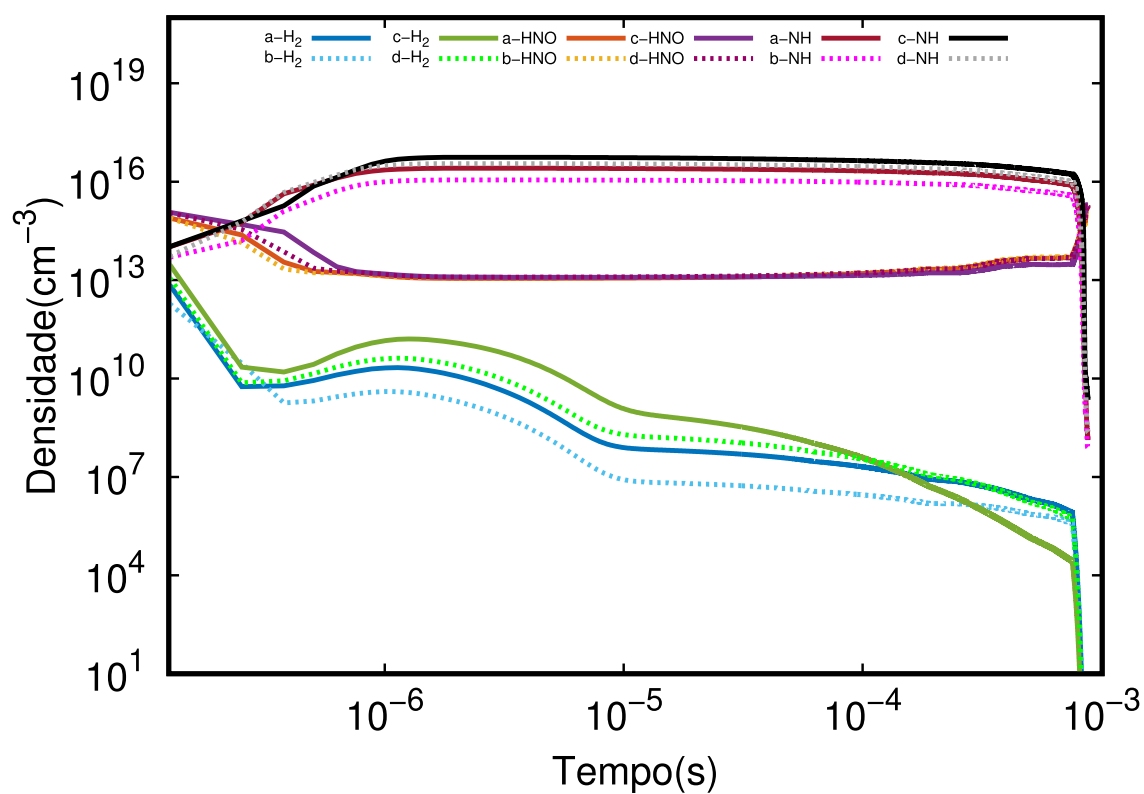


Figura B.23: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies  $\text{H}_2$ ,  $\text{HNO}$ , e  $\text{NH}$ .

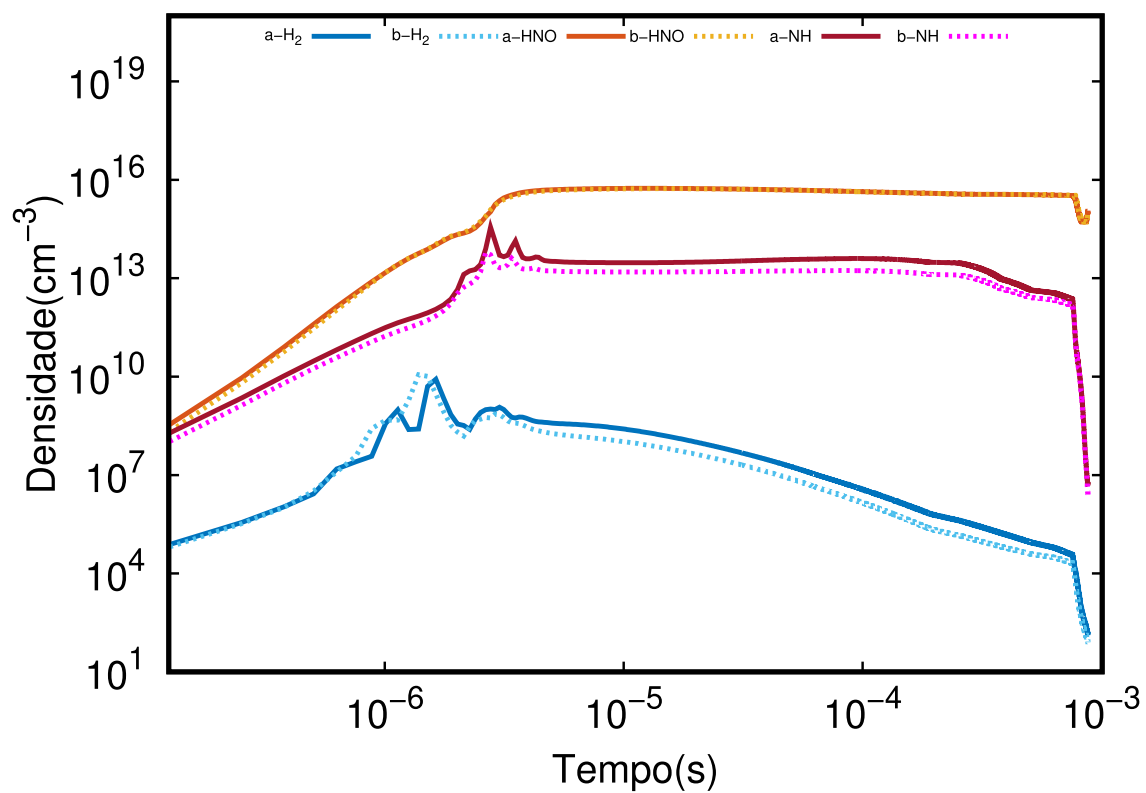


Figura B.24: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies H<sub>2</sub>, HNO, e NH.

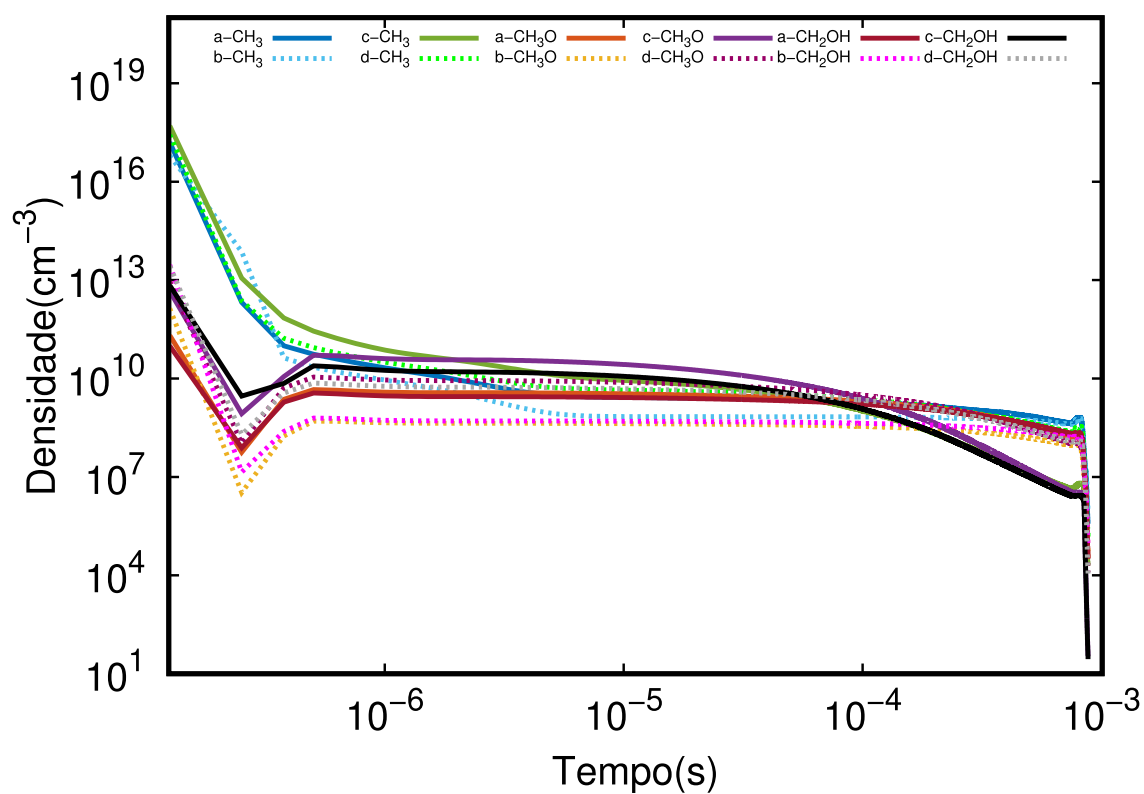


Figura B.25: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ , e  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

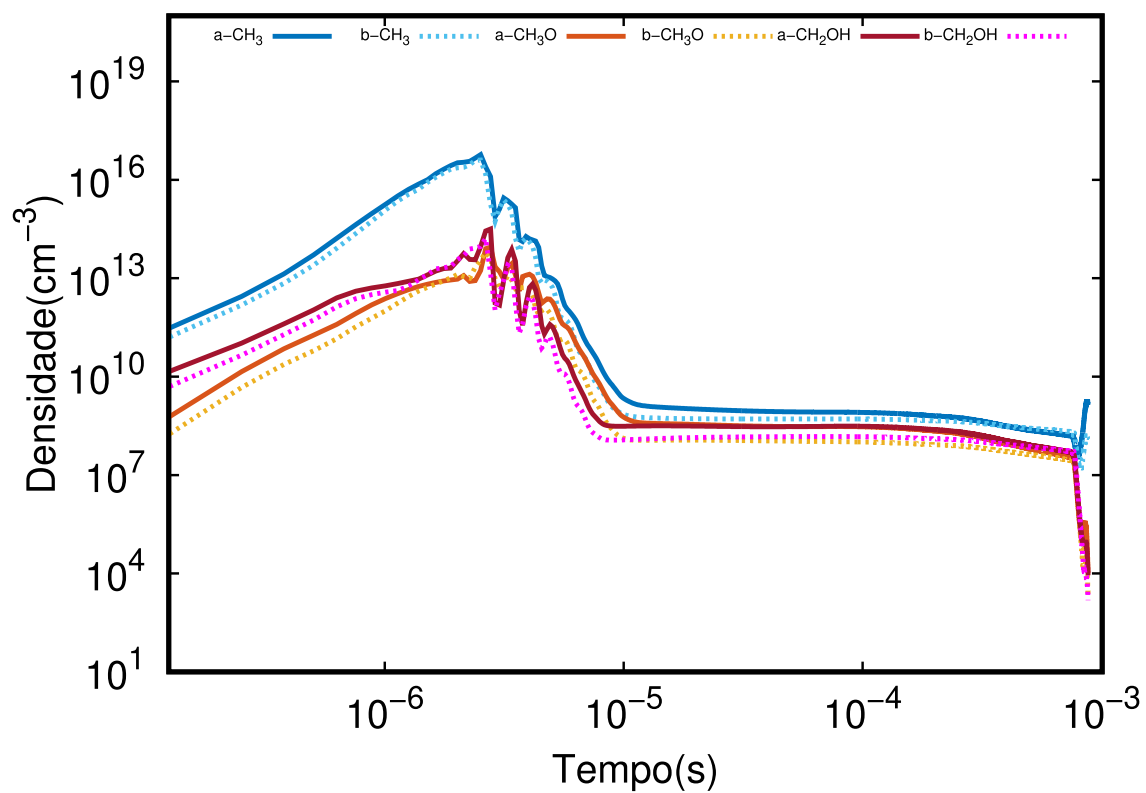


Figura B.26: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ , e  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

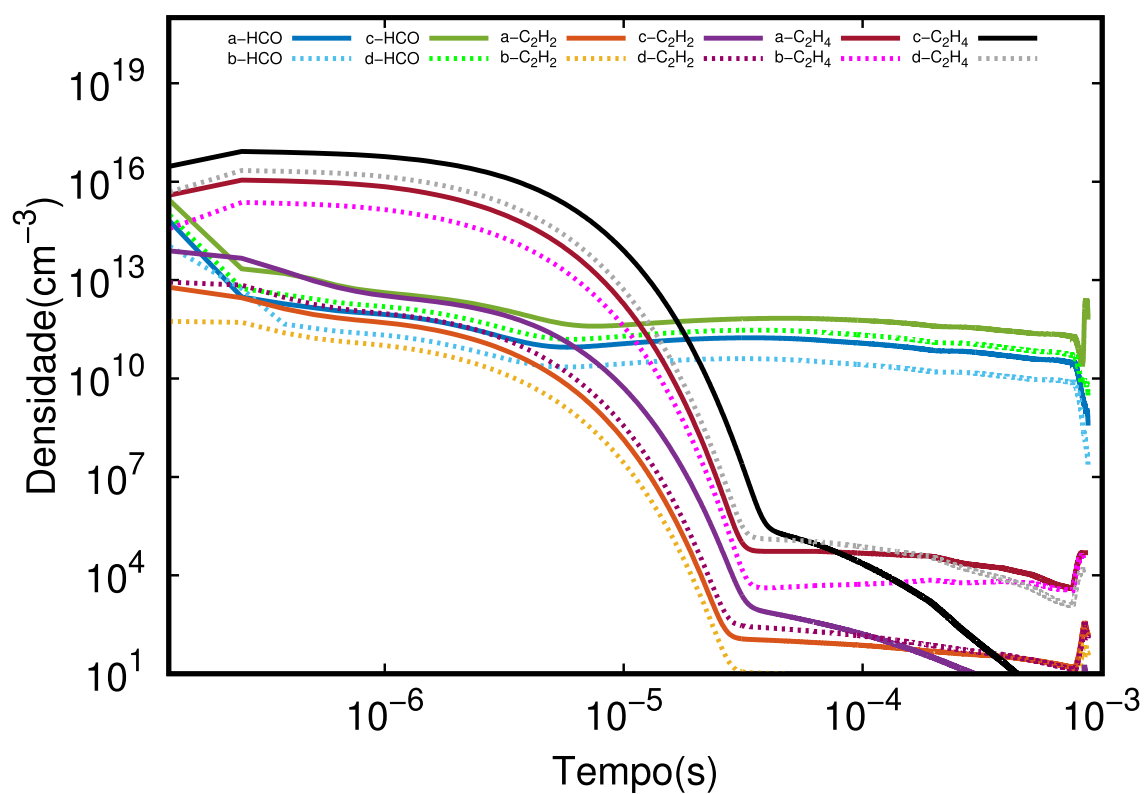


Figura B.27: Gráfico temporal no nó A, linhas sólidas mistura 5% e pontilhadas 2,5%, onde 'a e b' são referentes a simulação em 2D, 'c e d' a simulação 0D, para as espécies HCO,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , e  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

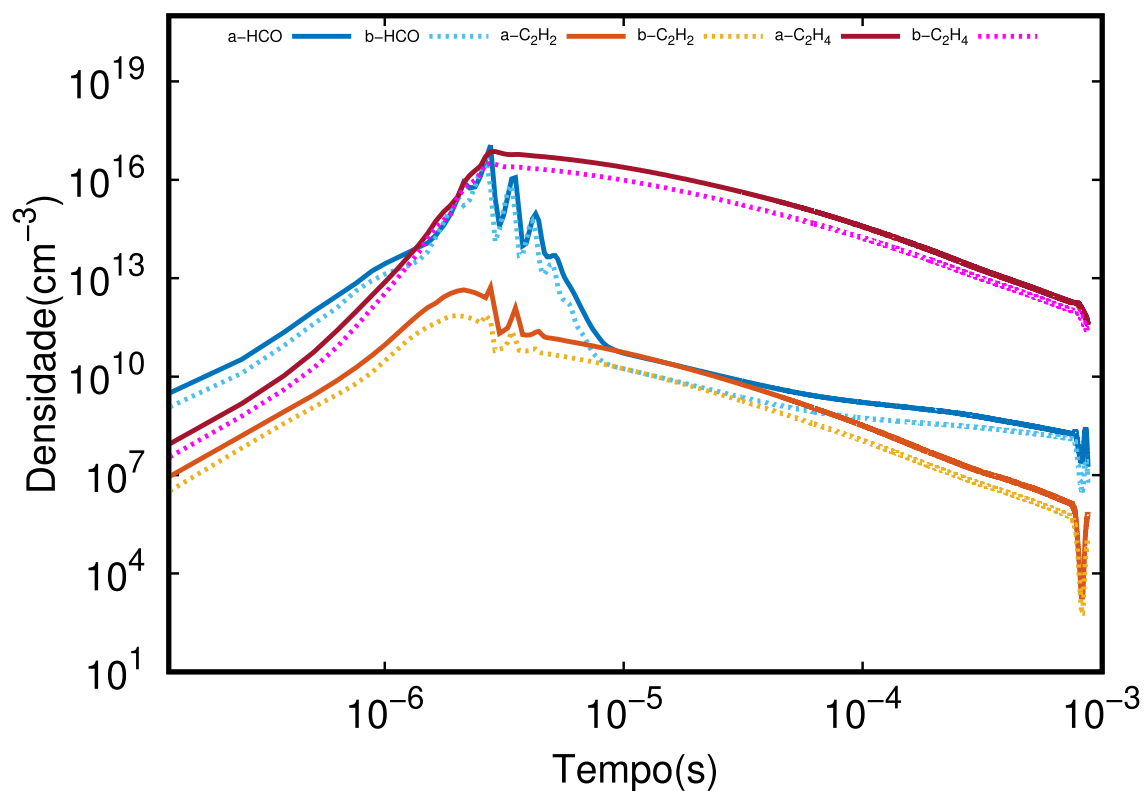


Figura B.28: Gráfico temporal no nó E somente em 2D, linhas sólidas 'a' mistura 5% e pontilhadas 'b' 2,5%, para as espécies HCO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.