



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

MILLENE VIANA PRADO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE NEGRO
DE FUMO EM REATORES FSP**

CAMPINAS
2020

MILLENE VIANA PRADO

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE NEGRO
DE FUMO EM REATORES FSP**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Dirceu Noriler

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DE-
FENDIDA PELA ALUNA MILLENE VI-
ANA PRADO, E ORIENTADA PELO Prof.
Dr. Dirceu Noriler

CAMPINAS
2020

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

P882m Prado, Millene Viana, 1992-
Modelagem e simulação da produção de negro de fumo em reatores FSP /
Millene Viana Prado. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Dirceu Noriler.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade
de Engenharia Química.

1. Nanopartículas. 2. Fluidodinâmica computacional. 3. Escoamento
multifásico. 4. Combustão. 5. Reatores. I. Noriler, Dirceu, 1978-. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III.
Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modeling and simulation of soot production in FSP reactors

Palavras-chave em inglês:

Nanoparticles

Computational fluid dynamics

Multiphase flow

Combustion

Reactors

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Dirceu Noriler [Orientador]

Tânia Suaiden Klein

Gabriela Cantarelli Lopes

Data de defesa: 18-02-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-7749-2822>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/8526834843231838>

Dissertação de Mestrado defendida por Millene Viana Prado e aprovada em 18 de fevereiro de 2020 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Dirceu Noriler - Orientador
FEQ/UNICAMP

Prof^a. Dr^a. Tânia Suaiden Klein
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Prof^a. Dr^a. Gabriela Cantarelli Lopes
Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

A Ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/- Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Elizabeth e Paulo, por todo incentivo dado aos meus estudos, pelo apoio e carinho.

Às minhas irmãs, Michele e Melline, pelos conselhos, suporte e por estarem presente quando precisei.

À Carina, por sempre acreditar em mim e ter uma palavra amiga.

Às minhas amigas, Juliana e Gabriela, por estarem ao meu lado e me apoiarem nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, Professor Dr. Dirceu Noriler, pela oportunidade, confiança e orientação.

A todos os professores do programa de Pós-graduação da FEQ.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Pesquisa em Processos Químicos e Gestão Empresarial - LPQGe, em especial ao Pedro, Nadine, Fernanda e Felipe pela amizade e por me ajudarem durante essa jornada. Agradeço novamente ao Pedro e ao Felipe, pelo apoio técnico e por estarem sempre dispostos a me ajudar quando as dúvidas surgiram.

Ao Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e à Extensão - FAEPEX da UNICAMP pelo auxílio financeiro (n^o de solicitação 2188/18).

Agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

*“Whether you think you can, or you can’t,
you’re right.”*

Henry Ford

RESUMO

A formação de fuligem durante processos de combustão vem ganhando a atenção dos pesquisadores haja vista que, apesar dos progressos significativos realizados nas últimas décadas, esse fenômeno ainda não é totalmente compreendido. Devido a leis ambientais cada vez mais restritas e ao fato de que a fuligem pode ser usada em casos práticos, como na produção de pós de negro de fumo (carbono nanoestruturado), é necessário prever a quantidade e as características desse componente. O negro de fumo é amplamente empregado nas indústrias automotivas, de plásticos e tintas. Recentemente, devido a suas propriedades de nanoescala como, por exemplo, maior área superficial, o negro de fumo tem se destacado para aplicações em baterias. Além disso, uma técnica alternativa para a produção de nanopartículas que também tem recebido atenção nos últimos anos é a pirólise em *sprays* flamejantes (FSP), a qual é capaz de fornecer produtos de alta pureza com faixas estreitas de distribuição de tamanhos. Desse modo, um estudo computacional sobre a formação de nanopartículas de negro de fumo em reatores FSP foi realizado empregando-se chamas turbulentas difusivas axissimétricas de p-xileno líquido e ar como gás de revestimento à pressão atmosférica. Um modelo matemático semi-empírico de três equações capaz de prever a formação, crescimento e oxidação, bem como o diâmetro das partículas de negro de fumo foi desenvolvido e implementado no código comercial de CFD da *ANSYS Fluent*. O efeito da radiação das nanopartículas na chama foi avaliado a partir de modelos de radiação para o negro de fumo propostos na literatura. Cálculos numéricos foram realizados negligenciando e considerando a transferência de calor radiativa do negro de fumo com o intuito de avaliar esse efeito sobre o perfil de temperatura da chama e da fração mássica de negro de fumo. Os resultados mostraram que o perfil de temperatura é bastante sensível à radiação, o que influenciou, conseqüentemente, as taxas de formação e oxidação das nanopartículas. A avaliação da sensibilidade paramétrica do modelo desenvolvido foi realizada variando-se as vazões do ar de revestimento e do combustível. Foi observado que o aumento da vazão do ar de revestimento reduz o rendimento da produção de negro de fumo e que o incremento da vazão do combustível é responsável por aumentar o rendimento.

Palavras-chave: negro de fumo, pirólise em *sprays* flamejantes (FSP), fluidodinâmica computacional (CFD), nanopartículas.

ABSTRACT

Soot formation during combustion processes has received attention from researchers since, despite the significant progress made in the last decades, this phenomenon is still not fully understood. Due to increasingly strict environmental laws and the fact that soot can be used in practical cases, such as the production of carbon black powders (nanostructured carbon), it is necessary to predict the quantity and characteristics of this component. Carbon black is widely used in the automotive, plastics and paint industries. Recently, due to its nanoscale properties, such as greater surface area, carbon black has outstanding for battery applications. In addition, an alternative technique to produce nanoparticles that has also received attention in recent years is the flame spray pyrolysis (FSP), which can deliver high purity products with narrow size distribution. Thus, a computational study on the formation of soot nanoparticles in FSP reactors was performed using turbulent axisymmetric diffusion flames of liquid p-xylene and air as a coating gas at atmospheric pressure. A semi-empirical mathematical model of three equation capable of predicting soot formation, growth, oxidation, as well as the soot particles diameter was developed and implemented in the ANSYS FLUENT CFD commercial code. The radiation effect of nanoparticles on the flame was evaluated from soot radiation models proposed in the literature. Numerical calculations were performed neglecting and considering the radiative heat transfer of soot in order to evaluate this effect on the flame temperature and soot mass fraction profiles. The results showed that the temperature profile is very sensitive to radiation, which consequently influenced the rates of formation and oxidation of the nanoparticles. The evaluation of the parametric sensitivity of the developed model was carried out by varying the flow rates of the sheath air and the fuel. It was observed that the increase in the flow of the sheath air reduces the efficiency of soot production and that the increase in the flow of the fuel is responsible for increasing the efficiency.

Keywords: soot, flame spray pyrolysis (FSP), computational fluid dynamics (CFD), nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação da partícula primária, agregados e aglomerados que constituem a partícula de negro de fumo.	34
Figura 2 – Configuração de um reator FSP fechado e de chama única.	40
Figura 3 – Fases formadas em um reator FSP de chama única.	40
Figura 4 – Mecanismo HACA e reações de oxidação para uma molécula de benzeno.	43
Figura 5 – Funcionamento de um código de CFD com suas respectivas etapas.	48
Figura 6 – Representação esquemática dos tipos de modelos de negro de fumo.	50
Figura 7 – Processos químicos e físicos considerados para a formação das nanopartículas de negro de fumo durante o desenvolvimento do modelo semi-empírico.	79
Figura 8 – Sequência dos estudos numéricos realizados no presente trabalho.	85
Figura 9 – Representação esquemática da geometria do reator FSP com as respectivas dimensões e condições de contorno.	89
Figura 10 – Representação esquemática da malha numérica empregada nas simulações.	91
Figura 11 – Etapas para a simulação da chama.	96
Figura 12 – Etapas para a implementação da UDF.	99
Figura 13 – Curva assintótica dos resultados de altura da chama para as três malhas analisadas e para a extrapolação do método GCI.	102
Figura 14 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para as três malhas analisadas no método GCI.	103
Figura 15 – Valores do GCI para a malha refinada, calculados com base nos resultados para a temperatura ao longo do eixo de simetria do reator.	103
Figura 16 – Mapas das frações mássicas de oxigênio para as chamas 1, 2, 3 e 4.	107
Figura 17 – Mapas das frações mássicas de p-xileno para as chamas 1, 2, 3 e 4.	107
Figura 18 – Resultado da fração mássica de p-xileno ao longo do eixo de simetria do reator para as chamas 1, 2, 3 e 4.	108
Figura 19 – Resultado dos perfis radiais de velocidade axial, a 100 mm da placa metálica, para as chamas 1, 2, 3 e 4.	108
Figura 20 – Perfil de velocidade para as chamas (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.	109
Figura 21 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para as chamas 1, 2, 3 e 4.	109

Figura 22 – Perfil de temperatura das chamas 1, 2, 3 e 4.	110
Figura 23 – Resultado dos perfis radiais de temperatura, a 100 mm da placa metálica, para as chamas 1, 2, 3 e 4.	110
Figura 24 – Mapas das frações mássicas de oxigênio para as chamas 5, 6, 7 e 8. . .	112
Figura 25 – Mapas das frações mássicas de p-xileno para as chamas 5, 6, 7 e 8. . . .	112
Figura 26 – Resultado da fração mássica de p-xileno ao longo do eixo de simetria do reator para as chamas 5, 6, 7 e 8.	113
Figura 27 – Resultado dos perfis radiais de velocidade axial, a 100 mm da placa metálica, para as chamas 5, 6, 7 e 8.	113
Figura 28 – Perfil de velocidade para as chamas (a) 5, (b) 6, (c) 7 e (d) 8.	114
Figura 29 – Perfil de temperatura das chamas 5, 6, 7 e 8.	114
Figura 30 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para as chamas 5, 6, 7 e 8.	115
Figura 31 – Resultado dos perfis radiais de temperatura, a 100 mm da placa metálica, para as chamas 5, 6, 7 e 8.	115
Figura 32 – Perfil de temperatura obtido com o modelo de duas etapas disponível no <i>Fluent</i> e implementado via UDF.	116
Figura 33 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas disponível no <i>Fluent</i> e para o modelo de duas etapas implementado via UDF.	117
Figura 34 – Perfil da fração mássica do negro de fumo obtido com o modelo de duas etapas disponível no <i>Fluent</i> e implementado via UDF.	117
Figura 35 – Resultado da fração mássica do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas disponível no <i>Fluent</i> e para o modelo de duas etapas implementado via UDF.	118
Figura 36 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de Uma Etapa, Duas Etapas e Moss-Brookes.	119
Figura 37 – Resultado da fração mássica de p-xileno ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de Uma Etapa, Duas Etapas e Moss-Brookes.	120
Figura 38 – Mapas da fração mássica de negro de fumo para os modelos de (a) Uma Etapa, (b) Duas Etapas e (c) Moss-Brookes.	120
Figura 39 – Resultado da fração mássica do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de Uma Etapa, Duas Etapas e Moss-Brookes.	121
Figura 40 – Resultado da fração mássica de oxigênio ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de Uma Etapa, Duas Etapas e Moss-Brookes.	122

Figura 41 – Taxas de nucleação, ramificação em cadeia, terminação e oxidação dos núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas.	124
Figura 42 – Concentração normalizada de núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas.	125
Figura 43 – Taxas de formação, terminação e oxidação do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas.	126
Figura 44 – Taxas de nucleação e coagulação dos núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de Moss-Brookes.	127
Figura 45 – Taxas de nucleação, crescimento superficial e oxidação do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de Moss-Brookes.	128
Figura 46 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas e o modelo desenvolvido.	129
Figura 47 – Mapa da fração mássica do negro de fumo para (a) modelo de duas etapas e (b) modelo desenvolvido.	130
Figura 48 – Resultado da fração mássica do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas e o modelo desenvolvido.	130
Figura 49 – Taxas de nucleação, ramificação em cadeia, terminação e oxidação dos núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas e o modelo desenvolvido.	131
Figura 50 – Concentração numérica dos núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo desenvolvido e para o modelo de duas etapas.	132
Figura 51 – Taxas de crescimento superficial, nucleação e oxidação do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo desenvolvido.	133
Figura 52 – Diâmetro médio das partículas de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo desenvolvido.	134
Figura 53 – Mapa do diâmetro médio das partículas de negro de fumo para o modelo desenvolvido.	135
Figura 54 – Concentração numérica das partículas de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo desenvolvido.	135
Figura 55 – Perfil de temperatura para o modelo desenvolvido (a) considerando o efeito da radiação através do modelo proposto por Sazhin (1994) e implementado via coeficiente de absorção e (b) desconsiderando a radiação.	137
Figura 56 – Taxas de nucleação, crescimento superficial e oxidação do negro de fumo, ao longo do eixo de simetria do reator, para o modelo desenvolvido nos casos em que o efeito da radiação das partículas foi considerado e negligenciado.	138

Figura 57 – Perfil da fração mássica do negro de fumo para o modelo desenvolvido (a) considerando o efeito da radiação através do modelo proposto por Sazhin (1994) e implementado via coeficiente de absorção e (b) desconsiderando a radiação.	139
Figura 58 – Resultado do perfil de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003) e Sazhin (1994), calculado via coeficiente de absorção.	140
Figura 59 – Resultado do coeficiente de absorção do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003) e Sazhin (1994), calculado via coeficiente de absorção.	141
Figura 60 – Resultado da fração mássica do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003) e Sazhin (1994), calculado via coeficiente de absorção.	141
Figura 61 – Resultado do diâmetro médio das partículas do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003) e Sazhin (1994), calculado via coeficiente de absorção.	142
Figura 62 – Resultado do perfil de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003), Sazhin (1994) e Liu et al. (2003), calculado via fluxo de radiação.	143
Figura 63 – Resultado do fluxo de calor por radiação do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003), Sazhin (1994) e Liu et al. (2003).	143
Figura 64 – Resultado da fração mássica do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003), Sazhin (1994) e Liu et al. (2003), calculado via fluxo de radiação.	144
Figura 65 – Resultado do diâmetro médio das partículas do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003), Sazhin (1994) e Liu et al. (2003), calculado via fluxo de radiação.	144
Figura 66 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 12, 13, 6 e 14, em que a vazão de ar foi modificada.	146

Figura 67 – Resultado da fração mássica de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 12, 13, 6 e 14, em que a vazão de ar foi modificada.	146
Figura 68 – Resultado do diâmetro médio das partículas de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 12, 13, 6 e 14, em que a vazão de ar foi modificada.	147
Figura 69 – Avaliação qualitativa do efeito da vazão de ar de revestimento em relação as principais variáveis resposta do processo de formação de negro de fumo.	148
Figura 70 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 15, 16, 17 e 18, em que a vazão de combustível foi modificada.	149
Figura 71 – Resultado da fração mássica de xileno ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 15, 16, 17 e 18, em que a vazão de combustível foi modificada.	150
Figura 72 – Resultado do diâmetro médio das partículas de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 15, 16, 17 e 18, em que a vazão de combustível foi modificada.	150
Figura 73 – Avaliação qualitativa do efeito da vazão de combustível em relação as principais variáveis resposta do processo de formação de negro de fumo.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades dos negros de fumo obtidos pelos diferentes tipos de processos de síntese.	38
Tabela 2 – Resumo das reações químicas que ocorrem na superfície das partículas de negro de fumo resultando no crescimento superficial (No. 4A e 4B) e na oxidação (No. 5 e 6) das partículas.	44
Tabela 3 – Síntese dos modelos empíricos.	53
Tabela 4 – Síntese dos modelos semi-empíricos.	56
Tabela 5 – Síntese dos modelos detalhados.	58
Tabela 6 – Valores dos parâmetros do modelo de uma etapa.	74
Tabela 7 – Valores dos parâmetros do modelo de duas etapas.	76
Tabela 8 – Valores dos parâmetros do modelo de Moss-Brookes.	77
Tabela 9 – Valores dos parâmetros do modelo desenvolvido.	81
Tabela 10 – Síntese das equações de transporte referentes a modelagem matemática da fase sólida.	82
Tabela 11 – Síntese dos termos fontes das equações de transporte referentes a modelagem matemática da fase sólida.	83
Tabela 12 – Condições operacionais empregadas na modelagem das chamas.	86
Tabela 13 – Casos numéricos empregados para a verificação da implementação das sub-rotinas.	87
Tabela 14 – Casos numéricos empregados para realizar a comparação entre os modelos de formação de negro de fumo.	87
Tabela 15 – Casos numéricos empregados para realizar a avaliação do efeito da radiação das nanopartículas de negro de fumo.	87
Tabela 16 – Casos numéricos empregados para a avaliação da sensibilidade paramétrica do modelo desenvolvido.	88
Tabela 17 – Condições de contorno do problema.	90
Tabela 18 – Configurações gerais do problema.	92
Tabela 19 – Parâmetros cinéticos para a combustão de uma etapa do metano.	92
Tabela 20 – Parâmetros cinéticos para a combustão de uma etapa do xileno.	92
Tabela 21 – Propriedades físicas dos gases (temperatura de referência = 298,15 K).	93
Tabela 22 – Propriedades físicas dos vapores (temperatura de referência = 298,15 K).	94

Tabela 23 – Propriedades físicas do xileno líquido utilizado no <i>spray</i>	95
Tabela 24 – Leis de mistura empregadas para determinar as propriedades da mistura formada no reator FSP.	95
Tabela 25 – Configurações para a injeção da fase líquida.	96
Tabela 26 – Parâmetros obtidos com o método GCI para a altura da chama.	102
Tabela 27 – Razões de equivalência para as 8 chamas simuladas.	106
Tabela 28 – Fluxo mássico de negro de fumo na saída do reator para os modelos de Uma Etapa, Duas Etapas e Moss-Brookes.	129
Tabela 29 – Área superficial média, fluxo mássico e rendimento da produção de negro de fumo na saída do reator para os Casos 12, 13, 6 e 14, em que a vazão de ar foi modificada.	148
Tabela 30 – Área superficial média, fluxo mássico e rendimento da produção de negro de fumo na saída do reator para os Casos 15, 16, 17 e 18, em que a vazão de combustível foi modificada.	151

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i> (fluidodinâmica computacional)
DPM	<i>Discrete Phase Model</i> (modelo da fase discreta)
DEPro	Departamento de Engenharia de Processos
DQMOM	<i>Direct Quadrature Method of Moments</i> (método da quadratura direta dos momentos)
EDC	<i>Eddy Dissipation Concept</i>
EDM	<i>Eddy Dissipation Model</i>
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EDP	Equação Diferencial Parcial
FEQ	Faculdade de Engenharia Química
FSP	<i>Flame Spray Pyrolysis</i> (pirólise em <i>spray</i> flamejante)
GCI	<i>Grid Convergence Index</i> (índice de convergência de malha)
HACA	<i>H-Abstraction-C₂H₂-Addition</i>
ISAT	<i>In Situ Adaptive Tabulation</i>
LPQGe	Laboratório de Pesquisa em Processos Químicos e Gestão Empresarial
MDF	Método das Diferenças Finitas
MEF	Método dos Elementos Finitos
MVF	Método dos Volumes Finitos
PAH	<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i> (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos)
PBE	<i>Population-Balance Equation</i> (equação de balanço populacional)

PNA	<i>Polynuclear Aromatic Hydrocarbons</i> (hidrocarbonetos aromáticos polinucleares)
RANS	<i>Reynolds-Averaged Navier Stokes</i>
RRSB	<i>Rosin-Rammler-Sperling-Bennet</i>
SST	<i>Shear-Stress Transport</i>
UDF	<i>User-Defined Function</i> (função definida pelo usuário)
UDM	<i>User-Defined Memory</i> (memória definida pelo usuário)
UDS	<i>User-Defined Scalar</i> (escalar definido pelo usuário)
UV	Ultra Violeta
VC	Volume de Controle
WSGGM	<i>Weighted Sum of Grey Gases Model</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

LETRAS LATINAS

a^*	Parâmetro do modelo de turbulência ($k - \omega$ SST)
a_0^*	Parâmetro do modelo de duas etapas [partículas $\times 10^{-15}/(\text{kg s})$]
a_0	Fator pré-exponencial [partículas/ (kg s)]
a_d	Área superficial da gotícula por unidade de volume [$\text{m}^2/(\text{m}^3)$]
a_r	Coefficiente de absorção [$1/(\text{m})$]
a_s	Coefficiente de absorção do negro de fumo [$1/(\text{m})$]
A	Constante de Magnussen
A_d	Área superficial da gotícula [m^2]
A_r	Fator pré-exponencial da reação r
A_s	Área superficial da partícula de negro de fumo [m^2]
b_{nuc}^*	concentração normalizada de núcleos radicais [partículas $\times 10^{-15}/(\text{kg})$]
$B_{T,i}$	Número de Spalding para transferência de calor do componente i na gotícula
c_a	Massa inicial da partícula de negro de fumo [kg]
c_{fuel}	Concentração do combustível [kg/ (m^3)]
c_p	Calor específico do gás [J/ (kg K)]
c_{pd}	Calor específico da gotícula [J/ (kg K)]
C_α	Constante para a taxa de nucleação do negro de fumo [$1/(\text{s})$]
C_β	Constante para a taxa de coagulação

C_γ	Fator de escala para a taxa de crescimento superficial [kg m/(kmol s)]
C_i	Concentração mássica da espécie i no seio da fase gasosa [kg/(m ³)]
$C_{i,s}$	Concentração mássica da espécie i na superfície da gotícula [kg/(m ³)]
C_D	Coefficiente de arraste
C_ω	Termo de difusão cruzada, resultante da combinação dos modelos $k - \epsilon$ e $k - \omega$ padrão para a geração do modelo $k - \omega$ SST [kg/(s ²)]
$C_{\omega,s}$	Constante de oxidação [kg m/(s kmol K ^{1/2})]
C_{oxid}	Parâmetro de escala da taxa de oxidação
C_s	Constante de formação do negro de fumo [kg/(N m s)]
d_d	Diâmetro da gotícula [m]
d_m	Diâmetro da molécula de gás [m]
d_p	Diâmetro médio da partícula de negro de fumo [m]
D_0	Diâmetro inicial da partícula de negro de fumo [m]
D_i	Coefficiente de difusão mássica da espécie i [m ² /(s)]
$D_{i,ef}$	Coefficiente de difusão mássica efetivo da espécie i [m ² /(s)]
D_n	Número de dimensões da malha numérica
D_k	Termo de dissipação de k devido à turbulência [kg/(m s ³)]
$D_{T,i}$	Coefficiente de difusão termoforético da espécie i [kg/(m s)]
D_ω	Termo de dissipação de ω devido à turbulência [kg/(s ²)]
e_{ij}^a	Erro entre malhas relativo aproximado
e_{ij}^{ext}	Erro entre malhas relativo extrapolado
E_A	Energia de ativação [J/(mol)]
f_v	Fração volumétrica do negro de fumo
f_T	Fator sensível a temperatura
F_1	Parâmetro do modelo de turbulência ($k - \omega$ SST)
F_D	Força de arraste por unidade de massa da gotícula [N/(kg)]

\mathbf{g}	Vetor aceleração gravitacional [$\text{m}/(\text{s}^2)$]
G	Radiação incidente [$\text{W}/(\text{m}^2)$]
G_k	Termo de geração de k [$\text{kg}/(\text{m s}^3)$]
G_ω	Termo de geração de ω [$\text{kg}/(\text{s}^2)$]
$h_{r,rx}$	Entalpia da reação r [$\text{J}/(\text{kg})$]
h_{vap}	Calor latente de vaporização da gotícula [$\text{J}/(\text{kg})$]
$h_{vap,i}$	Calor latente de vaporização do componente i na gotícula [$\text{J}/(\text{kg})$]
h_∞	Coefficiente de transferência de calor por convecção [$\text{W}/(\text{K m}^2)$]
H	Entalpia específica do gás [$\text{J}/(\text{kg})$]
$\mathbf{J}_{i,ef}$	Fluxo difusivo efetivo da espécie i [$\text{kg}/(\text{s m}^2)$]
k	Energia cinética turbulenta [$\text{m}^2/(\text{s}^2)$]
$K_{G,nuc}$	Frequência de colisão entre o negro de fumo e os núcleos radicais [$\text{kg m}^3/(\text{kmol s})$]
K_C	Coefficiente de coagulação [$\text{m}^{2,5}/(\text{K}^{0,5} \text{s})$]
m_c	Número de átomos carbono na molécula do hidrocarboneto
m_d	Massa da gotícula [kg]
$m_{d,i}$	Massa do componente i na gotícula [kg]
M_c	Peso molar do carbono [$\text{kg}/(\text{kmol})$]
M_d	Fluxo mássico de evaporação [$\text{kg}/(\text{s m}^2)$]
$M_{d,i}$	Termo fonte de massa da espécie i , a partir das gotículas, devido à evaporação [$\text{kg}/(\text{s m}^3)$]
M_{fuel}	Peso molar do combustível [$\text{kg}/(\text{kmol})$]
$M_{M,i}$	Massa molar da espécie i [$\text{kg}/(\text{mol})$]
n	Concentração de núcleos radicais [$\text{partículas}/(\text{m}^3)$]
n^*	Concentração normalizada de núcleos radicais [$\text{partículas} \times 10^{-15}/(\text{m}^3)$]
n_r	Índice de refração do meio

N	Concentração numérica do negro de fumo [partículas/(m ³)]
N_i	Número de elementos da malha numérica
Na	Número de Avogadro [6,0221415×10 ²³ /(mol)]
Nu	Número de Nusselt
p	Pressão [kg/(m s ²)]
p_{ap}	Ordem aparente do erro de discretização
$p_{sat,i}$	Pressão de saturação da espécie i na temperatura da gotícula [kg/(m s ²)]
Pr	Número de Prandtl
Pr_t	Número de Prandtl turbulento
Pr_{nuc}	Número de Prandtl turbulento para os núcleos radicais
Pr_{soot}	Número de Prandtl turbulento para o negro de fumo
q_{ap}	Parâmetro do cálculo da ordem aparente do erro (GCI)
\mathbf{q}_r	Fluxo de calor por radiação [J kg/(s m ²)]
r_{ij}	Razão de refinamento entre malhas numéricas
R	Constante universal dos gases [8,314462 J/(mol K)]
R_r	Taxa global da reação r [kg/(s m ³)]
$R_{i,fs}$	Taxa de produção/consumo da espécie i na fina estrutura [kg/(s m ³)]
$R_{i,r}$	Taxa de produção/consumo da espécie i na reação r [kg/(s m ³)]
Re_d	Número de Reynolds da gotícula
Re_t	Número de Reynolds turbulento
s	Parâmetro do cálculo da ordem aparente do erro (GCI)
S	Magnitude de tensor taxa de deformação [1/(s)]
\mathbf{S}	Tensor taxa de deformação [1/(s)]
Sh	Número de Sherwood
Sc	Número de Schmidt

Sc_t	Número de Schmidt turbulento
t	Tempo [s]
T	Temperatura do gás [K]
T_d	Temperatura da gotícula [K]
\mathbf{u}	Vetor velocidade da gotícula [m/(s)]
\mathbf{v}	Vetor velocidade do gás [m/(s)]
x_i	Fração volumétrica do componente i na gotícula
X	Fração de sítios ativos
X_i	Fração molar da espécie i no seio da fase gasosa
X_{OH}	Fração molar do radical hidroxila
X_{sgs}	Fração molar das espécies que participam do crescimento superficial
X_{prec}	Fração molar do precursor de negro de fumo
y	Distância até superfície mais próxima, considerada no modelo de turbulência ($k - \omega$ SST)
Y_i	Fração mássica da espécie i
Y_i^*	Fração mássica da espécie i na fina estrutura depois do tempo de residência τ^* [m]
$Y_{j,r}^*$	Fração mássica da espécie j na reação r
Y_{soot}	Fração mássica do negro de fumo
Y_{ox}	Fração mássica do oxidante
Y_{fuel}	Fração mássica do combustível

LETRAS GREGAS

α	Fator de amortecimento para a transferência das tensões de cisalhamento turbulentas
$\alpha_{j,r}$	Expoente de taxa para a espécie j na reação r

α_s	Constante empírica do modelo de duas etapas [1/ (s)]
β	Constante empírica do modelo de duas etapas [m ³ /(partículas s)]
β_r	Expoente de temperatura da reação r
γ	Tensão superficial [J/(m ²)]
γ^*	Fração mássica ocupada pela região da fina estrutura
Γ_k	Difusividade efetiva de k [kg/(m s)]
Γ_ω	Difusividade efetiva de ω [kg/(m s)]
ε	Taxa de dissipação da energia cinética turbulenta [m ² /(s ³)]
ε_{ij}	Diferença entre soluções numéricas com malhas com distintos graus de refinamento
ε_d	Emissividade da gotícula
θ_R	Temperatura de radiação [K]
$\eta_{i,r}$	Coefficiente estequiométrico do reagente i na reação r
η_0	Taxa de formação espontânea de núcleos radicais [partículas $\times 10^{15}$ /(m ³ s)]
η_{coli}	Constante de eficiência de colisão
\mathbf{I}	Tensor identidade
λ	Condutividade térmica do gás [W/(m K)]
λ_{ef}	Condutividade térmica efetiva do gás [W/(m K)]
μ	Viscosidade do gás [kg/(m s)]
μ_{ef}	Viscosidade efetiva do gás [kg/(m s)]
μ_t	Viscosidade turbulenta [kg/(m s)]
ν	Viscosidade cinemática [m ² /(s)]
ν_{fuel}	Massa estequiométrica para o combustível
ν_{soot}	Massa estequiométrica para o negro de fumo
π	Número irracional [3,141592654...]

ρ	Massa específica do gás [kg/(m ³)]
ρ_d	Massa específica da gotícula [kg/(m ³)]
ρ_s	Massa específica do negro de fumo [kg/(m ³)]
σ	Constante de Stefan-Boltzmann [5,6704×10 ⁻⁸ W/(m ² K ⁴)]
σ_s	Fator de espalhamento do modelo de radiação (P-1) [1/(m)]
τ^*	Tempo de residência na fina estrutura [s]
$\boldsymbol{\tau}_{ef}$	Tensor tensão efetivo [kg/(m s ²)]
ϕ	Razão de equivalência
ϕ_i	Solução numérica para malha com N_i elementos
ϕ_{ij}^{ext}	Solução numérica extrapolado
ϕ_{max}	Razão de equivalência máxima
ϕ_{min}	Razão de equivalência mínima
Φ	Propriedade física genérica
Φ_i	Propriedade física genérica de substância pura
Ψ	Parâmetro do modelo de radiação (P-1) [m]
ω	Taxa de dissipação específica da energia cinética turbulenta [1/(s)]
∇	Operador Nabla [1/(m)]

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	28
1.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA E AS HIPÓTESES CONSIDERADAS	30
1.2 OBJETIVOS	31
1.2.1 Objetivos Específicos	31
1.3 ESTRUTURA DO DOCUMENTO	31
Capítulo 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1 NEGRO DE FUMO	33
2.1.1 Composição Química	33
2.1.2 Características e Propriedades Físicas	34
2.1.3 Aplicações	35
2.1.4 Métodos de Síntese	36
2.1.4.1 Pirólise em <i>Spray</i> Flamejante (FSP)	39
2.1.5 Formação do Negro de Fumo	41
2.1.5.1 Nucleação	41
2.1.5.2 Reações de Superfície: Crescimento e Oxidação	43
2.1.5.3 Coagulação e Aglomeração	45
2.1.6 Efeito da Radiação do Negro de Fumo	45
2.2 FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD)	45
2.2.1 Funcionamento de um Código de CFD	47
2.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	50
2.3.1 Modelos de Formação do Negro de Fumo	50
2.3.1.1 Modelos Empíricos	51
2.3.1.2 Modelos Semi-Empíricos	53
2.3.1.3 Modelos Detalhados	56
2.3.2 Aplicações de CFD à Formação de Negro de Fumo	58
2.4 FECHAMENTO DO CAPÍTULO 2	60
Capítulo 3 – MODELAGEM MATEMÁTICA	61
3.1 HIPÓTESES ASSUMIDAS	61
3.1.1 Hipóteses Específicas Consideradas para o Modelo Semi-Empírico Desenvolvido	62
3.2 MODELAGEM DA FASE GASOSA	63
3.2.1 Equação da Continuidade	63

3.2.2	Equação de Conservação de Quantidade de Movimento	63
3.2.3	Equação de Conservação de Energia	64
3.2.4	Equação de Conservação das Espécies Químicas	64
3.3	MODELAGEM DA FASE LÍQUIDA	65
3.3.1	Equação do Balanço de Forças para cada Gotícula	65
3.3.2	Equação do Balanço de Energia para cada Gotícula	65
3.4	EQUAÇÕES DE FECHAMENTO	66
3.4.1	Radiação	67
3.4.2	Turbulência	68
3.4.3	Transferência entre Fases	69
3.4.4	Cinética Química (Modelo de Interação Química-Turbulenta)	70
3.4.5	Propriedades Físicas da Mistura	71
3.5	MODELAGEM DA FASE SÓLIDA	72
3.5.1	Modelo de Uma Etapa	73
3.5.2	Modelo de Duas Etapas	74
3.5.3	Modelo de Moss-Brookes	76
3.5.4	Modelo Desenvolvido	78
3.6	FECHAMENTO DO CAPÍTULO 3	82
Capítulo 4 – MATERIAIS E MÉTODOS		84
4.1	EQUIPAMENTOS E <i>SOFTWARES</i>	84
4.2	ESTUDOS NUMÉRICOS	85
4.3	METODOLOGIA	88
4.3.1	Geometria e Malha Numérica	88
4.3.2	Configurações Gerais	91
4.3.3	Propriedades das Espécies Químicas	91
4.3.3.1	Gotículas do <i>Spray</i>	95
4.3.4	Etapas para a Simulação da Chama	96
4.3.5	Etapas para a Implementação da UDF	97
4.3.6	Método Numérico	98
4.3.7	Quantificação da Incerteza Numérica	100
4.4	FECHAMENTO DO CAPÍTULO 4	104
Capítulo 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO		105
5.1	PERFIS DAS CHAMAS	105
5.1.1	Chamas com Diferentes Vazões de Ar de Revestimento	106
5.1.2	Chamas com Diferentes Vazões de Combustível	111
5.2	VERIFICAÇÃO DA IMPLEMENTAÇÃO DAS SUB-ROTINAS	116

5.3	COMPARAÇÃO DOS MODELOS DE FORMAÇÃO DE NEGRO DE FUMO	118
5.3.1	Comparação do Modelo Desenvolvido com o Modelo de Duas Etapas	127
5.4	AValiação DO EFEITO DA RADIAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE NEGRO DE FUMO	136
5.4.1	Comparação dos Modelos de Radiação e da Forma de Implementação dos Modelos	139
5.5	ANÁLISE DA SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA DO MODELO	145
5.5.1	Efeito da Vazão do Ar de Revestimento	145
5.5.2	Efeito da Vazão do Combustível	148
5.6	FECHAMENTO DO CAPÍTULO 5	152
Capítulo 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES		153
6.1	CONCLUSÕES	153
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	155
Referências		156
Apêndices		162
APÊNDICE A – CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS		163
A.1	Cálculo da Razão de Equivalência	163
A.2	Cálculo das Massas Estequiométricas para a Combustão do Negro de Fumo e Combustível	165
APÊNDICE B – FUNÇÕES DEFINIDAS PELO USUÁRIO - UDFs		167
B.1	VERIFICAÇÃO DA IMPLEMENTAÇÃO DA UDF - MODELO DE DUAS ETAPAS	167
B.2	UDF - MODELO DESENVOLVIDO	175

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A formação de fuligem durante o processo de combustão vem ganhando destaque entre os pesquisadores e cientistas. Isso porque, este fenômeno é complexo e, apesar dos progressos significativos realizados nas últimas décadas, ainda permanece pouco compreendido. Vários modelos foram propostos para descrever esse processo, no entanto, ainda não se chegou a uma universalidade, uma vez que tais modelos geralmente são aplicáveis apenas para um combustível específico e sob uma faixa específica de condições operacionais.

É de interesse a avaliação da formação de fuligem devido ao impacto bem conhecido que essas partículas têm na saúde humana (D'ANNA et al., 2001). Por esse motivo, haja vista que as legislações ambientais estão se tornando cada vez mais restritas, é necessário prever a quantidade e as características da fuligem formada durante a combustão. Além disso, a formação de fuligem em chamas está na base de grandes processos industriais para a produção de pós ultrafinos de negro de fumo¹ (MARCHISIO; BARRESI, 2009).

O negro de fumo é um composto amorfo constituído de partículas coloidais de carbono elementar puro. É considerado um material nanoestruturado, sendo produzido pela conversão de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos em condições controladas através da combustão parcial ou decomposição térmica (pirólise).

Diversos processos convencionais foram desenvolvidos e são empregados para a produção de negro de fumo, incluindo os processos de lamparina (“*lampblack*”), acetileno (“*acetylene black*”), térmico (“*thermal black*”) e de fornalha (“*furnace black*”). Depen-

¹O termos *soot* e *carbon black* do inglês são traduzidos como fuligem e negro de fumo, respectivamente. No entanto, não há consenso na literatura quanto a diferença entre esses dois componentes. Enquanto alguns autores e pesquisadores consideram as terminologias como sendo equivalentes, outros as tratam como distintas. A Associação Internacional de Negro de Fumo (AINC, 2016) considera que o negro de fumo é constituído quase que exclusivamente por carbono elementar puro (> 97%) e que a fuligem é uma substância heterogênea que consiste em menos de 60% de carbono elementar, grandes porções de impurezas inorgânicas (cinzas e metais) e espécies orgânicas de carbono. No presente trabalho, é reconhecido que os componentes apresentam características distintas, porém, como o processo FSP fornece carbono nanoestruturado o termo *soot* será tratado como negro de fumo.

dendo do processo empregado para a sua produção, pode-se obter negro de fumo com características específicas, tais como tamanho, área superficial e estrutura, por exemplo.

Dessa forma, o negro de fumo apresenta uma vasta gama de aplicação, variando desde o emprego como agente de reforço do látex, para a produção de pneus e plásticos até a produção de tintas e aplicações em baterias. Neste último caso, destaca-se o emprego de carbono nanoestruturado para o revestimento do ânodo de titanato de lítio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), o qual substitui o eletrodo de grafite clássico nas baterias regulares de íons de lítio. Devido as características de nanoescala do negro de fumo, tais como elevada área superficial, as baterias de titanato de lítio são reconhecidas por apresentarem altas taxas de descarga e recarga e melhor desempenho eletroquímico, quando comparadas com as baterias comuns de íons de lítio (SHENOUDA; MURALI, 2008).

Para a obtenção do negro de fumo com as características específicas de nanoescala requeridas para o emprego em baterias, pode-se aplicar como técnica alternativa aos processos convencionais a Pirólise em *Spray* Flamejante (*Flame Spray Pyrolysis* – FSP), haja vista que esta técnica tem se mostrado promissora para a formação de nanopartículas. A técnica FSP vem se destacando na síntese de uma variedade de nanopartículas cerâmicas e de óxidos metálicos, e diversas vantagens foram observadas para esses casos, dentre as quais é possível destacar a fácil coleta e separação do produto final, por se tratar de um processo em fase gasosa e via seca, a fácil inserção da matéria-prima na zona reacional, uma vez que esta técnica permite que o precursor das nanopartículas seja inserido diretamente na zona de reação quente (chama) do reator pelo bico atomizador, além do baixo consumo energético (MÄDLER et al., 2002). Desse modo, frente as vantagens apresentadas pelo processo FSP, e considerando o fato de que a base do conhecimento de formação de negro de fumo (combustão rica em combustível) é bastante limitada às condições do tipo de processo de formação empregado, o FSP se destaca como uma técnica alternativa interessante para a produção de negro de fumo.

No entanto, enquanto que a taxa de produção em escala laboratorial pode ser bem controlada, o aumento da taxa de produção e adaptação do processo FSP ainda permanece um problema. Desse modo, frente a crescente aplicação de materiais em escala nanométrica, com destaque para o carbono nanoestruturado, faz-se necessário estudos de ampliação de escala para o processo FSP, além de estudos para compreender melhor o processo de formação de negro de fumo atrelado a esta técnica.

Nesse contexto, a aplicação de modelagem matemática e simulação numérica com o intuito de prever os fenômenos envolvidos no processo torna-se interessante, uma vez que é possível reduzir a quantidade de experimentos físicos, bem como os custos. A Fluidodinâmica Computacional (*Computational Fluid Dynamics* – CFD) combinada com modelos de formação e distribuição de partículas na fase gasosa apresenta-se como um método ideal para realização dos estudos propostos.

1.1 DEFINIÇÃO DO PROBLEMA E AS HIPÓTESES CONSIDERADAS

O problema abordado neste estudo é a produção de nanopartículas de negro de fumo (carbono nanoestruturado) em reator FSP fechado, empregando p-xileno líquido (C_8H_{10}) como combustível, metano (CH_4) e oxigênio (O_2) como componentes da chama piloto pré-misturada, e nitrogênio (N_2) e ar (O_2, N_2) como gases de arraste e de revestimento, respectivamente. Por isso, um modelo matemático semi-empírico é desenvolvido² no presente trabalho com o intuito de descrever o processo de formação de negro de fumo³ em reatores FSP e de prever, além da quantidade, o diâmetro médio das partículas formadas no reator. Por conseguinte, algumas hipóteses gerais referentes aos fenômenos analisados podem ser assumidas:

- (a) o escoamento multifásico (gás-líquido-sólido) pode ser representado por uma abordagem Euleriana-Lagrangiana-Euleriana;
- (b) a nucleação, coagulação, crescimento superficial e oxidação são os processos responsáveis pela formação do negro de fumo.

Assim, as seguintes perguntas de pesquisa são geradas e serão respondidas durante o desenvolvimento deste estudo:

- É possível calcular a quantidade de negro de fumo que é formada em reatores FSP, através do modelo matemático semi-empírico proposto?
- É possível calcular o diâmetro médio das partículas de negro de fumo formadas?
- Qual é o efeito da radiação das nanopartículas de negro de fumo sobre o perfil de temperatura da chama e da fração mássica obtida?
- Qual é o efeito da variação da razão de equivalência no rendimento da produção de negro de fumo?

²Conforme será mostrado adiante, o modelo desenvolvido no presente trabalho é uma adaptação do modelo desenvolvido por Boulanger et al. (2007) e as modificações aqui realizadas serão melhores discutidas no Capítulo 3. Desse modo, o termo “modelo desenvolvido” foi escolhido para ser empregado neste trabalho, mas é reconhecido que trata-se de uma adaptação desenvolvida para as finalidades deste estudo.

³Conforme mencionado por Heinrich e Kluppel (2001), fuligem e negro de fumo apresentam mecanismos de formação similares. Portanto, desse ponto em diante, será assumido que os modelos de formação de fuligem (*soot*) podem ser empregados para a formação de negro de fumo.

1.2 OBJETIVOS

O principal objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento e resolução do modelo matemático capaz de avaliar a produção de nanopartículas de negro de fumo em reatores FSP e de fornecer o diâmetro médio das partículas formadas, através do emprego de técnicas de CFD.

1.2.1 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo principal, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- (a) analisar primeiramente os modelos tradicionais de formação de negro de fumo disponíveis no *software ANSYS Fluent 14.5.7*, sendo estes: modelo de uma etapa (KHAN; GREEVES, 1974), modelo de duas etapas (TESNER; SMEGIRIOVA; KNORRE, 1971) e modelo de Moss-Brookes (BROOKES; MOSS, 1999), com o intuito de obter resultados preliminares para posterior comparação com os resultados obtidos através do modelo desenvolvido;
- (b) desenvolver e implementar um modelo matemático semi-empírico para a produção de nanopartículas de negro de fumo em um reator FSP, capaz de prever o diâmetro médio das partículas, e verificar diferentes modelos de radiação do negro de fumo;
- (c) avaliar a influência do efeito da radiação das nanopartículas de negro de fumo no perfil de temperatura da chama e, por consequência, nas taxas de formação e oxidação das partículas;
- (d) realizar estudos referentes a sensibilidade paramétrica do modelo desenvolvido;
- (e) compreender melhor o processo e os mecanismos de formação de negro de fumo.

1.3 ESTRUTURA DO DOCUMENTO

O presente estudo está dividido em seis capítulos. O **Capítulo 1**, corresponde a introdução ao tema, bem como as hipóteses consideradas, perguntas de pesquisa e objetivos almejados. O **Capítulo 2** é constituído, inicialmente, pela descrição do negro de fumo, suas características, principais aplicações e métodos de sínteses. Em seguida, uma descrição sobre o processo FSP é realizada, bem como sobre as etapas de formação de negro de fumo. A Fluidodinâmica Computacional é, então, brevemente descrita e, por fim, uma revisão

de literatura relacionada a estudos de formação de negro de fumo durante o processo de combustão é apresentada.

No **Capítulo 3**, a modelagem matemática para o processo de formação de negro de fumo em reatores FSP é apresentada, juntamente com as hipóteses adotadas. Para representar o escoamento multifásico (gás-líquido-sólido), sob um referencial Euleriano-Lagrangiano-Euleriano, o modelo descreve as equações de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies químicas, bem como as equações de fechamento.

A metodologia e os materiais empregados no desenvolvimento do presente trabalho são apresentados no **Capítulo 4**. Os estudos numéricos realizados são contextualizados, bem como as configurações gerais referentes as simulações. Em seguida, a estratégia utilizada para a escolha da malha numérica mais adequada, através da quantificação de sua incerteza, é abordada.

Os resultados obtidos são, então, apresentados no **Capítulo 5**. Primeiramente, as simulações das chamas de p-xileno puro, as quais são empregadas como condições iniciais para a formação do negro de fumo, são apresentadas. Em seguida, é feita uma discussão sobre a implementação das UDF's no código CFD. Por fim, é realizada a avaliação do efeito da radiação das nanopartículas do negro de fumo, bem como a avaliação da sensibilidade paramétrica do modelo desenvolvido.

As principais conclusões oriundas dos estudos numéricos realizados e as sugestões para trabalhos futuros, que visem dar continuidade ao presente estudo, são expostas no **Capítulo 6**.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente capítulo tem por objetivo fornecer a fundamentação teórica referente ao negro de fumo, abordando aspectos como composição química, características físicas, principais aplicações, métodos de síntese e as etapas de formação durante o processo de combustão. Em seguida, a técnica utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, a Fluidodinâmica Computacional (CFD) é discutida e, por fim, alguns estudos a respeito da formação do negro de fumo, bem como dos principais modelos desenvolvidos, são abordados.

2.1 NEGRO DE FUMO

O negro de fumo é composto essencialmente por carbono elementar puro, apresentando-se como um pó preto ou granulado fino. A produção de negro de fumo é datada desde milhares de anos a.C. para a utilização em tintas e, até o início do século XX, o mesmo era empregado para este fim. Pouco antes da primeira guerra mundial, descobriu-se que o negro de fumo poderia ser adicionado à borracha, reforçando ou melhorando o produto final (LOADMAN, 1998). Após a revolução industrial, o seu consumo teve um expressivo aumento e o negro de fumo passou a ser utilizado no desenvolvimento de novos materiais.

2.1.1 Composição Química

O negro de fumo é constituído quase exclusivamente por carbono elementar puro (> 97%) e outros componentes químicos, como oxigênio, hidrogênio, monóxido de carbono, materiais orgânicos extraíveis e cinzas, os quais geralmente estão presentes em níveis muito baixos (<1%), conforme citado por Long, Nascarella e Valberg (2013). Os materiais orgânicos extraíveis incluem uma mistura de PAHs, quantidades menores de outros hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (PNAs), enxofre e compostos de enxofre, e os

mesmos encontram-se na faixa de décimos de 1% em peso de negro de fumo (IARC, 2010; MCCUNNEY; MURANKO; VALBERG, 2001; MCCUNNEY et al., 2012).

Além disso, alguns elementos inorgânicos foram identificados na composição do negro de fumo, como por exemplo, cálcio, cobre, ferro, manganês, potássio, chumbo, arsênico, cromo, selênio e zinco, conforme relatado na IARC (2010) e citado por Long, Nascarella e Valberg (2013). No entanto, o teor de metais inorgânicos no negro de fumo é tipicamente menor do que 1% (WANG et al., 2003).

2.1.2 Características e Propriedades Físicas

O negro de fumo é considerado como sendo um material nanoestruturado constituído por aglomerados que se formam devido a ramificação em cadeia dos agregados, os quais são compostos por partículas esféricas, também conhecidas como partículas primárias, conforme ilustrado na Figura 1.

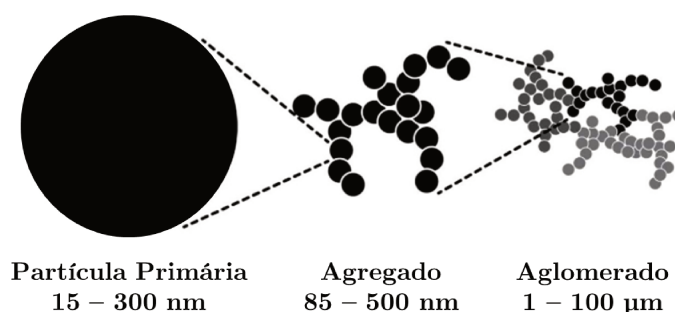


Figura 1 – Representação da partícula primária, agregados e aglomerados que constituem a partícula de negro de fumo.

FONTE: Traduzido e adaptado de Monolith Materials, disponível em:

(<<https://monolithmaterials.com/innovative-technology/what-is-carbon-black/>>).

O tamanho do diâmetro das partículas primárias do negro de fumo está tipicamente na faixa de 15-300 nm, e as mesmas não existem isoladamente¹, mas estão fundidas aos agregados por meio de ligações covalentes. Os agregados, por sua vez, apresentam tamanho na faixa de 85-500 nm e são considerados como sendo a menor entidade indivisível do negro de fumo. Uma vez que a formação e agregação das partículas primárias é cessada, os agregados se unem através de ligações de *van der Waals* para formar os aglomerados de negro de fumo, os quais apresentam diâmetro variando entre 1-100 µm.

De acordo com Accorsi e Yu (1998), o negro de fumo pode ser classificado com base em três de suas propriedades principais: (i) tamanho da partícula, (ii) estrutura da partícula e (iii) química da superfície.

¹Conforme descrito no AINC (2016), as partículas primárias apresentam natureza conceitual, haja vista que, quando o agregado é formado a partícula primária deixa de existir. Elas deixam de ser discretas e não há fronteiras físicas entre as partículas primárias.

O tamanho das partículas e dos agregados pode influenciar o desempenho do negro de fumo quando este é aplicado para finalidades específicas. Por exemplo, à medida que o tamanho das partículas primárias diminui, a área superficial aumenta, a qual, por sua vez, afeta o “*jetness*” (intensidade da cor preta), a absorção da luz ultravioleta (UV) e a condutividade do negro de fumo. O aumento da área superficial aumenta a resistência ao “*jetness*” e aos raios UV, haja vista que há a disponibilidade de mais superfície para a absorção da luz visível e dos raios UV, bem como para a condutividade térmica (ACCORSI; YU, 1998).

A estrutura do negro de fumo, que segundo Hess e Herd (1993) pode ser classificada de acordo com a forma apresentada pelos agregados em esferoidal, elipsoidal, linear e ramificada, é a segunda propriedade importante desse composto. É possível determinar a estrutura através do número de partículas primárias por agregado, bem como pelo tamanho e formato dos agregados. Os negros de fumo de alta estrutura são aqueles que apresentam agregados com muitas partículas primárias ramificadas e encadeadas aos mesmos. Ao contrário, os negros de fumo com baixa estrutura são constituídos por agregados que possuem relativamente poucas partículas primárias, formando uma unidade mais compacta. As características de dispersão e viscosidade do negro de fumo são diretamente afetadas pela estrutura. Os negros de fumo de alta estrutura são mais facilmente dispersos devido às maiores distâncias entre os centros dos agregados, que enfraquecem as forças atrativas. Os espaços maiores que existem dentro de agregados de negros de fumo de alta estrutura podem incorporar mais resina, o que aumenta, desse modo, a viscosidade do composto (ACCORSI; YU, 1998; IARC, 2010).

Conforme mencionado anteriormente, existem alguns grupos funcionais na superfície do negro de fumo como, por exemplo, os complexos de oxigênio quimiorresorvidos, ou seja, grupos carboxílicos, fenólicos, quinônicos ou lactônicos. Esses grupos funcionais influenciam consideravelmente o uso técnico deste material. Dependendo do tipo e da quantidade dos grupos funcionais presentes na superfície, é possível alterar a afinidade do negro de fumo com tintas e resinas, por exemplo. Quanto maior for a quantidade de grupo hidroxila, administrada com tratamento de oxidação, maior será a afinidade do negro de fumo com tintas e vernizes, bem como a dispersibilidade do mesmo (ACCORSI; YU, 1998; SCHUMACHER, 1997).

2.1.3 Aplicações

O negro de fumo possui muitas propriedades que o tornam atraente para diversas aplicações industriais, dentre elas as mais relevantes são as propriedades de reforço, pigmentação, absorção da luz UV e condutividade elétrica. Mais de 90% do negro de fumo que é produzido hoje é empregado em aplicações relacionadas à borracha, principalmente como agente reforçante (SEBOK; TAYLOR, 2001). Partículas de negro de fumo são

adicionadas à matriz da borracha com o intuito de aprimorar a maioria das características mecânicas, como por exemplo, conferir maior resistência à tração, rasgo e abrasão, além de absorver o estresse aplicado a um componente de borracha (ALZAMIL et al., 2018).

O principal uso do negro de fumo nas indústrias de borracha é referente à fabricação de pneus, aproximadamente 70% do negro de fumo produzido é empregado para este fim, no qual este compreende tipicamente 20 a 40% do pneu em peso (IARC, 2010; SEBOK; TAYLOR, 2001). O negro de fumo incorporado à borracha fornece pneus de alto desempenho devido ao aprimoramento da tração em piso molhado, redução do desgaste por abrasão e melhoria da rigidez. Outras aplicações do negro de fumo relacionadas a borracha incluem seu uso em fios, cabos, correias, mangueiras, anéis de vedação e decapagem de isolamento, por exemplo (IARC, 2010).

A segunda maior aplicação do negro de fumo está relacionada à fabricação de plásticos como aditivo para fornecer cor, opacidade, proteção contra a luz ultravioleta, propriedades elétricas, condutividade térmica, bem como reforço (ACCORSI; YU, 1998). Os produtos plásticos do cotidiano que apresentam negro de fumo variam desde cabos elétricos a sacos de lixo.

Devido as suas propriedades de pigmentação, o negro de fumo é empregado também na indústria de tintas e tintas de alto desempenho, como as que são usadas em impressoras a jato de tinta (*inkjet printer*) e toners para impressoras lasers (*laserjet printer*). Fatores como brilho, tom, viscosidade, grau de cor e aderência são responsáveis pelo teor e concentração de negro de fumo utilizados nas tintas, que pode variar de 5 a 22%, dependendo do tipo e qualidade da tinta produzida (IARC, 2010).

Aplicações mais recentes do negro de fumo estão relacionadas a produção de baterias, devido a suas propriedades elétricas e eletroquímicas. Neste caso, destaca-se o emprego de carbono nanoestruturado, tal como o negro de fumo, para o revestimento do ânodo de titanato de lítio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) o qual substitui o eletrodo de grafite clássico nas baterias regulares de íons de lítio. A alta área superficial específica de $100 \text{ m}^2/(\text{g})$, comparada com $2 \text{ m}^2/(\text{g})$ em um eletrodo de grafite e a condutividade aprimorada através do carbono revestido resultam em altas taxas de descarga e recarga e melhor desempenho eletroquímico (SHENOUDA; MURALI, 2008).

2.1.4 Métodos de Síntese

O negro de fumo pode ser obtido por dois métodos, a combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos líquidos ou gasosos, sob condições controladas. As características do negro de fumo, tais como tamanho de partícula e tipo de estrutura, irão variar dependendo do processo de produção empregado, o qual é responsável pela sua classificação, conforme mostrado a seguir:

- (a) “*Furnace black*” - negro de fumo de fornalha;
- (b) “*Thermal black*” - negro de fumo térmico;
- (c) “*Lampblack*” - negro de fumo de lamparina;
- (d) “*Acetylene black*” - negro de fumo de acetileno;
- (e) “*Channel black*” - negro de fumo de canal.

O processo de negro de fumo de fornalha é baseado na combustão parcial de óleos aromáticos residuais, sob condições controladas de pressão e temperatura. Nesse processo, a matéria-prima é atomizada no reator e, devido a presença de uma corrente de gás de combustão e outra de ar pré-aquecido, a mesma vaporiza e sofre decomposição térmica, formando as partículas de negro de fumo. O negro de fumo produzido é então transportado através do reator, resfriado e coletado em filtros de manga (IARC, 2010). O processo de fornalha é responsável pela produção de quase a totalidade do negro de fumo utilizado mundialmente (95% do total de negro de fumo produzido) (LONG; NASCARELLA; VALBERG, 2013).

O negro de fumo térmico é produzido a partir da decomposição térmica de gás natural ou hidrocarbonetos líquidos na ausência de ar ou chamas. A matéria-prima é injetada na atmosfera inerte do forno, decompondo-se em negro de fumo e hidrogênio. O negro de fumo é então transportado para uma torre de resfriamento, na qual é separado e depois coletado em filtros de manga (DROGIN, 1968).

O processo de lamparina é utilizado desde os tempos antigos e consiste em aquecer uma panela de ferro fundida com a matéria-prima. O calor radiante resultante é responsável por fazer com que a matéria-prima vaporize e sofra combustão parcial, sendo então convertida em negro de fumo (SCHUMACHER, 1997).

O processo de negro de fumo de acetileno produz negros de fumo de alta pureza a partir da decomposição térmica do acetileno, sob condições de pressão atmosférica e temperaturas de 800-1000 °C. Em temperaturas acima de 800 °C, o acetileno sofre decomposição exotérmica em carbono e hidrogênio, a qual é autossustentável. O negro de fumo formado é então resfriado e separado do gás residual de hidrogênio (IARC, 2010).

No processo de negro de fumo de canal, óleo bruto é vaporizado e alimentado aos queimadores em conjunto com o gás transportador. Ar é fornecido ao gás para que ocorra a combustão incompleta. Desse modo, o negro de fumo é formado nas chamas do gás e depositado por impacto na superfície plana dos canais móveis. À medida que os canais se movem continuamente sobre uma série de lâminas raspadoras estacionárias, o negro de

fumo é removido e coletado em funis (DROGIN, 1968).

Como mostrado, diferentes tipos de negro de fumo podem ser produzidos dependendo do tipo de processo de síntese empregado. A Tabela 1 agrupa as principais características dos negros de fumo obtidos pelos processos citados anteriormente. Uma ampla variedade de propriedades do negro de fumo pode ser obtida a partir do processo de fornalha. O processo térmico fornece negro de fumo com o maior tamanho de partículas primárias e menor área superficial, conforme ilustrado na Tabela 1. Além disso, o negro de fumo térmico é caracterizado por apresentar baixo grau de agregação, bem como baixo teor de oxigênio. O processo de lamparina produz negros de fumo de alta estrutura, com partículas primárias de tamanho médio e pequena área superficial. Conforme já mencionado, o processo de acetileno é responsável por formar negros de fumo tipicamente puros, com alto teor de carbono, bem como alta estrutura. O negro de fumo de canal apresenta partículas primárias pequenas e um alto nível de oxidação da superfície (IARC, 2010).

Tabela 1 – Propriedades dos negros de fumo obtidos pelos diferentes tipos de processos de síntese.

Negro de Fumo	Área Superficial [m ² /(g)]	Diâmetro da Partícula Primária (nm)	Diâmetro do Agregado (nm)	Tamanho do Aglomerado
Fornalha	12 – 240	10 – 400	50 – 400	Grande (< 2 nm)
Térmico	6 – 15	120 – 500	400 – 600	Grande (< 2 nm)
Lamparina	12 – 25	60 – 200	300 – 600	Grande (< 2 nm)
Acetileno	15 – 70	30 – 50	350 – 400	Mal peletizado (< 2 nm)
Canal	-	10 – 30	50 – 200	Grande (< 2 nm)

FONTE: IARC (2010).

Desse modo, para se obter negro de fumo com características e funcionalidades específicas, o método de produção deve ser cuidadosamente selecionado. Para o emprego em baterias, que é justamente um dos objetivos do presente estudo, é preciso que o negro de fumo apresente uma alta área superficial e alto teor de carbono (alto teor de pureza). Embora o processo de acetileno atenda a este último requisito, a área superficial é pequena, conforme ilustrado na Tabela 1. A pirólise em *spray* flamejante (FSP)² se destaca como um método alternativo aos métodos convencionais para a produção de negro de fumo, por formar nanopartículas com alta pureza, não necessitando de processos adicionais para remoção de resíduos (produtos prontos para uso), conforme reportado nos casos em que tal

²O processo FSP pode ser considerado como uma subcategoria do processo de fornalha, uma vez que em ambos a matéria-prima é atomizada no reator.

técnica foi empregada para a produção de nanopartículas de óxidos metálicos (MÄDLER et al., 2002). Assim, acredita-se que tal vantagem também pode ser obtida durante o emprego do processo FSP para a produção de negro de fumo, e, desse modo, esta técnica será detalhada a seguir.

2.1.4.1 Pirólise em *Spray* Flamejante (FSP)

A pirólise em *spray* flamejante (FSP) é uma técnica promissora para a produção de nanopartículas, e uma revisão detalhada desse processo pode ser encontrada no trabalho realizado por Teoh, Amal e Mädler (2010). Nesse processo, o calor é fornecido pela combustão de um combustível gasoso ou líquido e do próprio precursor, para o caso da formação de nanopartículas de óxidos metálicos. No entanto, o emprego de solventes orgânicos como combustível líquido apresenta a vantagem de formar uma chama de *spray* autossustentável (KAMMLER; MÄDLER; PRATSINIS, 2001). Essa técnica tem o potencial de produzir pós de compostos de óxido de metal misto com uma faixa de tamanho variando de 1 a 200 nm utilizando precursores de baixo custo, o que permite obter taxas de produção de até 250 g/(h) (MÄDLER et al., 2002).

Os precursores e combustíveis líquidos são altamente exotérmicos e conduzem a temperaturas elevadas na chama de até 2800 K. Ao mesmo tempo, as altas velocidades do gás ao redor da chama induzem o arraste radial do gás circundante. Juntamente com a perda de calor por radiação, isto dá origem a tempos de permanência extremamente curtos com altos gradientes de temperatura (170 K/(cm)) ao longo do eixo da chama. A região de alta temperatura dentro da chama fornece partículas altamente cristalinas e homogêneas. Desse modo, os altos gradientes de temperatura e os tempos de residência curtos, são responsáveis por manter o recurso de nanoescala (TEOH; AMAL; MÄDLER, 2010).

A Figura 2 mostra a configuração básica de um reator FSP fechado. No processo FSP, as nanopartículas são produzidas pela atomização e evaporação da mistura constituída pelo combustível e precursor. Vale ressaltar que, no caso da formação de negro de fumo, somente o combustível é inserido no reator e o mesmo é responsável pela formação do precursor do carbono nanoestruturado, os anéis aromáticos (PAHs). Ao ser introduzida no bico atomizador do reator, a mistura é atomizada pelo gás de dispersão e, devido à chama pré-existente (chama piloto), que serve como fonte de ignição e de estabilização da chama principal, o combustível evapora e queima, expondo o precursor à chama turbulenta, ou, no caso do negro de fumo, formando o precursor. Desse ponto em diante os mecanismos de reação química e de crescimento das partículas assumem o controle, levando à nucleação (formação de uma fase sólida a partir do precursor na fase gasosa), crescimento e evolução das nanopartículas (MEHTA; RAMAN; FOX, 2013). Por fim, as nanopartículas são coletadas no final do reator através da deposição em filtros.

A Figura 3 ilustra as etapas de formação das nanopartículas de negro de fumo

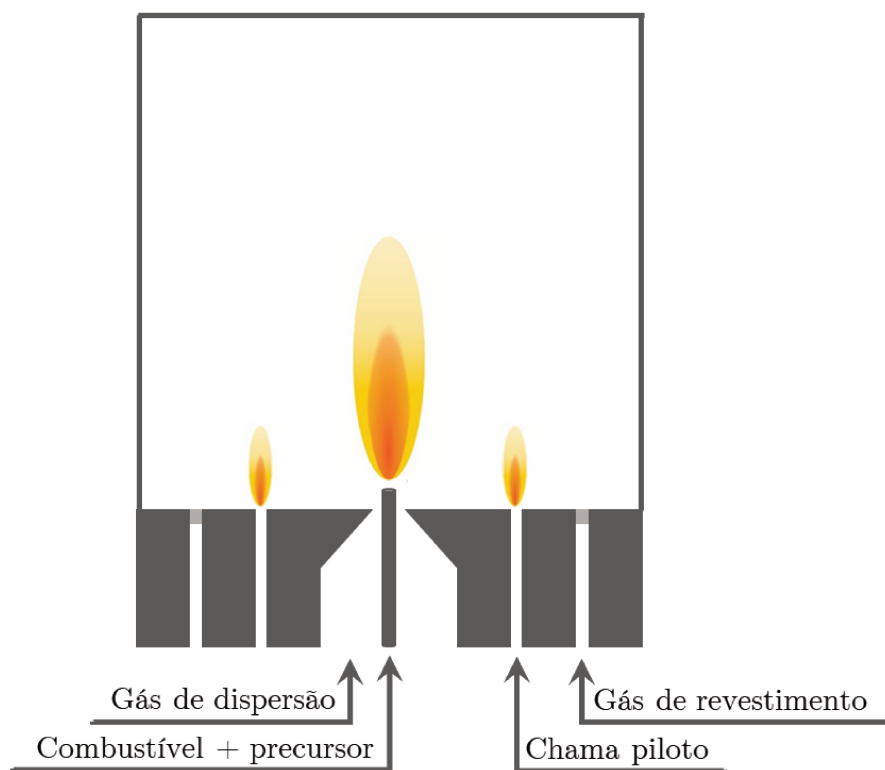


Figura 2 – Configuração de um reator FSP fechado e de chama única.

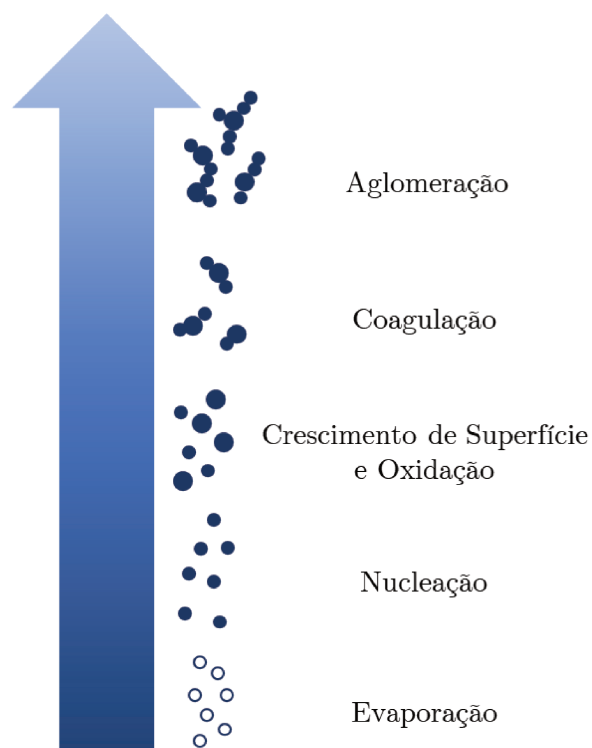


Figura 3 – Fases formadas em um reator FSP de chama única.
FONTE: Traduzido e adaptado de Teoh, Amal e Mädler (2010).

durante a pirólise em *spray* flamejante. Ao ser inserido no reator, o combustível hidrocarboneto é atomizado e sofre evaporação e decomposição térmica, levando à formação dos precursores de negro de fumo. Devido a processos químicos, os quais serão detalhados na próxima seção, as moléculas precursoras da fase gasosa formam os núcleos de negro de fumo (menores partículas da fase sólida do sistema FSP). A nucleação das nanopartículas é seguida, então, pelas reações de superfície (crescimento e oxidação). Durante o crescimento superficial, as moléculas da fase gasosa, bem como os PAHs, são diretamente depositadas na superfície através de ligação química ou adesão física, o que leva à adição de massa e ao crescimento da superfície. Além disso, ao mesmo tempo, a interação dos radicais OH ou O com as partículas formadas leva à oxidação do negro de fumo, o que é responsável pela redução de massa. Por fim, tem-se a formação dos agregados de negro de fumo, através do processo de coagulação das partículas formadas, seguido da aglomeração destes agregados nas regiões mais altas do reator (RAMAN; FOX, 2016).

2.1.5 Formação do Negro de Fumo

A formação do negro de fumo é um dos problemas mais complexos na ciência da combustão, uma vez que envolve processos químicos e físicos fortemente acoplados. Pode-se considerar que a formação do negro de fumo ocorre em quatro etapas (ou sub-processos) principais: (i) nucleação, (ii) coagulação, (iii) reações de superfície (crescimento e oxidação) e (iv) aglomeração de partículas (FRENKLACH, 2002). Cada uma das quatro etapas será detalhada nas seções seguintes.

2.1.5.1 Nucleação

Com o avanço das pesquisas, várias propostas foram feitas para explicar a conversão das moléculas do combustível gasoso nas primeiras partículas (núcleos) de negro de fumo, dentre estas destacam-se a formação via: poliacetilenos (HOMANN; WAGNER, 1967); via hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* – PAH) (HAYNES; WAGNER, 1981) e espécies iônicas (CALCOTE, 1981). Calcote (1981) realizou em seu trabalho uma revisão crítica sobre tais propostas referentes aos precursores de negro de fumo. O consenso atual, suportado por resultados experimentais (HAYNES; WAGNER, 1981), cinéticos (FRENKLACH, 1985) e termodinâmicos (STEIN, 1978), leva à conclusão de que nos sistemas pirolíticos, como nos processos FSP, as partículas de negro de fumo são formadas via PAHs, sendo estes considerados os precursores dos núcleos de carbono (FREITAS, 2002).

A partir de moléculas de cadeia reta (pequenos alifáticos), tal como o etino (C_2H_2), que estão presentes devido à decomposição do hidrocarboneto empregado como combustível, o primeiro anel benzênico (C_6H_6) é formado que, por sua vez, se liga com outros anéis benzênicos e formam o primeiro PAH. Frenklach e Wang (1994), Richter e Howard (2000),

Frenklach (2002) detalharam a formação do primeiro anel aromático em seus respectivos trabalhos.

O caminho mais termodinamicamente estável que leva à formação dos PAHs a partir do anel aromático (benzeno) é o mecanismo “*H* – Abstração – C_2H_2 – Adição” (HACA) proposto por Frenklach e Wang (1994), que implica em uma sequência repetitiva de reações constituídas de duas etapas principais. Na primeira etapa, a molécula aromática com *i* anéis fundidos, A_i , libera (abstração) um átomo de hidrogênio (H) que reage com um átomo de hidrogênio gasoso, conforme mostrado na Equação (2.1):



Como produto da reação da etapa 1, tem-se a formação do radical A_{i-} , o qual reage (adição) na segunda etapa com uma molécula de acetileno gasoso (C_2H_2) que está presente na combustão do hidrocarboneto:



A principal característica deste mecanismo, conforme citado por Frenklach (2002), é a reversibilidade da reação da etapa 1. A reação inversa pode ser uma das seguintes:

- reação na direção inversa da abstração do átomo de hidrogênio (H):



- ou outras reações, como por exemplo, a combinação com um hidrogênio gasoso:



A contribuição da reação descrita na Equação (2.4) aumenta com a pressão e tamanho molecular, quando comparada com a reação (2.3). O grau de reversibilidade da etapa de adição de acetileno (Equação 2.2) irá determinar a taxa total de crescimento molecular. Desse modo, por uma repetitiva reativação através de átomos de hidrogênio, as moléculas de PAH crescem pela adição de acetileno³ e saltam de uma ilha de estabilidade para outra (FRENKLACH; WANG, 1994).

A oxidação dos aromáticos por O_2 e OH ocorre paralelamente ao seu crescimento descrito anteriormente (MEHTA, 2008). O mecanismo HACA para uma molécula de benzeno formada é ilustrado na Figura 4. O benzeno abstrai um átomo de hidrogênio e forma o radical fenil (C_6H_5). A partir disto, ou ocorre a oxidação deste radical fenil ou este liga-se a uma molécula de acetileno (crescimento). Como esta ligação leva a uma perda de

³Outras espécies podem ser responsáveis pelo crescimento dos anéis aromáticos além do acetileno, tais como os radicais metila, propargila e ciclopentadienila, conforme descrito em detalhes por Frenklach (2002).

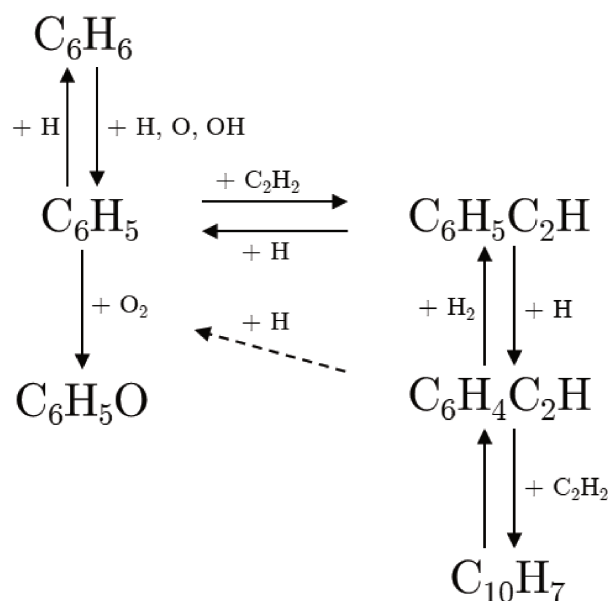


Figura 4 – Mecanismo HACA e reações de oxidação para uma molécula de benzeno.
 FONTE: Traduzido e adaptado de Bockhorn (2013).

entropia, um átomo de hidrogênio é formado como um produto de reação, bem como uma molécula de fenilacetileno ($C_6H_5C_2H$). O átomo de hidrogênio liberado resulta em um alto grau de reversibilidade desta reação indicada pelas setas no centro da Figura 4. Deste ponto em diante o mecanismo HACA ocorre várias vezes até que a estrutura mais simples dos PAHs, o naftaleno ($C_{10}H_8$), seja formada. Os PAHs continuam colidindo até que a massa adicionada leve a uma supersaturação. Assim, os primeiros núcleos de negro de fumo ocorrem e, posteriormente, sua coagulação uns com os outros (BOCKHORN, 2013).

2.1.5.2 Reações de Superfície: Crescimento e Oxidação

A cinética da nucleação é responsável por controlar o número de partículas de negro de fumo que são formadas (nascem). As etapas de coagulação e agregação apenas influenciam a evolução da densidade numérica das partículas. Por fim, a quantidade de massa de carbono acumulada nas partículas de negro de fumo (concentração mássica) é determinada principalmente pelas reações de superfície (FRENKLACH, 2002).

A partir de estudos experimentais com chamas laminares pré-misturadas, foi possível estabelecer que o acetileno é a principal espécie gasosa que reage na superfície da partícula de negro de fumo e que tal processo de deposição de carbono segue a cinética de primeira ordem (HARRIS; WEINER, 1985). Ao mesmo tempo, a oxidação das partículas de negro de fumo também ocorre na superfície das partículas. Desse modo, para simplificar a descrição desses mecanismos, considera-se que a superfície das partículas de negro de fumo apresenta a mesma estrutura que as bordas de uma molécula de PAH coberta com ligações

Tabela 2 – Resumo das reações químicas que ocorrem na superfície das partículas de negro de fumo resultando no crescimento superficial (No. 4A e 4B) e na oxidação (No. 5 e 6) das partículas.

Número da Equação	Reação	Referências
1	$C_S + H \leftrightarrow C_S^* + H_2$	[a], [b]
2	$C_S + OH \leftrightarrow C_S^* + H_2O$	[a], [b]
3	$C_S^* + H \rightarrow C_S$	[b]
4A	$C_S^* + C_2H_2 \rightarrow C_S + H$	[b]
4B	$C_S + C_2H_2 \rightarrow C_S^* + H$	[c]
5	$C_S^* + O_2 \rightarrow 2CO + \text{produtos}$	[b]
6	$C_S^* + OH \rightarrow CO + \text{produtos}$	[b], [d]

FONTE: [a] Appel, Bockhorn e Frenklach (2000); [b] Frenklach e Wang (1994); [c] Wang et al. (1996); [d] Neoh, Howard e Sarofim (1981).

C–H (hipótese de similaridade química), conforme proposto por Frenklach e colaboradores em seus trabalhos (FRENKLACH; SPEAR, 1988; FRENKLACH, 1990; FRENKLACH; WANG, 1994). A abstração de átomos de H ativa esses sítios, levando a formação de radicais de superfície que, por sua vez, reagem com as espécies gasosas que chegam (tanto os hidrocarbonetos que promovem o crescimento quanto os agentes oxidantes, que removem o carbono das partículas de negro de fumo). Logo, as reações de superfície são similares ao mecanismo HACA descrito anteriormente e podem ser descritas pelo mecanismo HACA de superfície (FRENKLACH, 2002). Tal mecanismo é consistente com a análise realizada por Harris e Weiner (1985), que identificaram em seu trabalho que o acetileno dominava o crescimento da superfície em suas chamas.

Assim, conforme ilustrado na Tabela 2, o crescimento de superfície pode ser explicado por moléculas de acetileno adsorvidas em sítios ativos na superfície da partícula. A abstração de átomos de H da superfície leva a uma ativação deste sítio e, conseqüentemente, na possibilidade de uma molécula de acetileno reagir com as ligações C–H estimulando o crescimento da partícula. Ao mesmo tempo, radicais formados na superfície atraem espécies oxidantes, como OH e O₂, que levam a uma oxidação na superfície da partícula, retirando a molécula de carbono e reduzindo a massa do negro de fumo. A abstração de um átomo de H, mostrado nas reações 1 e 2 na Tabela 2, fornece os radicais formados na superfície da partícula. C_S representa uma partícula de negro de fumo e C_S^{*} seu respectivo radical, que carrega um átomo de hidrogênio a menos. Esses radicais levam a uma oxidação, indicada pelas reações 5 e 6, ou a um acúmulo na massa de negro de fumo através das reações 4A e 4B. A taxa de crescimento superficial diminui com o tempo à medida que a concentração de H na superfície da partícula diminui e o número de sítios ativos diminui devido à área específica redutora do negro de fumo presente através de coagulação e agregação. Esse efeito é conhecido como envelhecimento da superfície de negro de fumo (“*soot surface aging*”) (MEHTA, 2008).

2.1.5.3 Coagulação e Aglomeração

Após a formação das partículas de negro de fumo, elas colidem umas com as outras e coalescem, formando partículas esféricas maiores. À medida que a temperatura diminui nas regiões mais altas da chama, as partículas primárias de negro de fumo formam aglomerados duros, os chamados agregados, o que leva a uma mudança na forma (estrutura fractal). De fato, Haynes e Wagner (1981), em seus estudos experimentais constataram que, inicialmente, as partículas parecem esféricas e depois adquirem forma fractal. Assim, a coagulação de partículas é geralmente classificada como crescimento coalescente e aglomeração em agregados (fractais).

2.1.6 Efeito da Radiação do Negro de Fumo

O negro de fumo formado durante a combustão apresenta um papel importante na radiação e luminosidade da chama devido a transferência de calor por radiação. De fato, para a maioria dos combustíveis, a contribuição da radiação das nanopartículas do negro de fumo é dominante. Conforme mencionado por Marchisio e Barresi (2009), as partículas de negro de fumo são altamente radiativas e sua presença afeta diretamente o balanço global de entalpia. Desse modo, a formação do negro de fumo e a radiação são processos que estão intrinsecamente relacionados e devem ser incorporados ao modelo CFD.

2.2 FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD)

A Fluidodinâmica Computacional (*Computational Fluid Dynamics* – CFD) é uma ferramenta que consiste na análise e resolução de problemas que envolvem escoamentos de fluidos, os quais podem ou não estar associados a fenômenos tais como transferência de calor e massa, reações químicas, mudanças de fase, dentre outros, através do emprego de simulações computacionais (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007). Para avaliar um problema físico utilizando essa técnica é preciso, primeiramente, realizar a modelagem matemática do mesmo, a partir da aplicação dos princípios de conservação (conservação de massa, movimento e energia) pertinentes ao fenômeno, bem como das equações constitutivas. O modelo matemático resultante é constituído de equações diferenciais e, geralmente, não admite solução analítica.

De acordo com Himmelblau e Bischoff (1968), os modelos matemáticos podem ser classificados conforme o nível de detalhamento dos efeitos fenomenológicos, considerados durante a modelagem, da seguinte maneira:

- (a) Modelagem molecular;

- (b) Modelagem microscópica;
- (c) Modelagem dos múltiplos gradientes;
- (d) Modelagem dos máximos gradientes;
- (e) Modelagem macroscópica.

A modelagem molecular de um problema físico se caracteriza por tratar o sistema analisado como se o mesmo fosse composto por diversas entidades individuais, nas quais as propriedades do sistema são obtidas a partir da soma das contribuições de cada entidade. Nessa abordagem, todas as interações moleculares envolvidas em cada fenômeno do problema são analisadas, tornando o tratamento matemático muito complexo (HIMMELBLAU; BISCHOFF, 1968).

A formulação das modelagens descritas nos demais itens (b, c, d, e) parte da hipótese do contínuo físico, no qual tem-se a substituição da estrutura molecular real por um meio hipotético (STREETER, 1997). A descrição fenomenológica do sistema a partir da modelagem microscópica é baseada no balanço diferencial em um elemento de volume infinitesimal para a conservação de massa, energia e quantidade de movimento. Nesta abordagem a solução das equações é complicada devido ao fato de que a mesma abrange quase todos os efeitos fenomenológicos do problema. A modelagem dos múltiplos gradientes é similar a modelagem microscópica, no entanto, o nível de descrição empregada nesta é menor do que na última. A modelagem dos máximos gradientes, por sua vez, pode ser considerada como uma simplificação desses outros dois modelos, haja vista que, nessa abordagem, apenas a maior componente unidimensional do gradiente da variável independente correspondente a cada balanço é avaliada. Essa modelagem é empregada quando a análise interna detalhada do sistema não é relevante (HIMMELBLAU; BISCHOFF, 1968).

Os modelos macroscópicos desprezam todo o detalhamento interno do sistema e assumem que as variáveis não variam no espaço, assim, apenas o tempo aparece como a variável independente nos balanços gerais. O emprego destas simplificações tornam a resolução das equações do modelo matemático fácil e rápida, contudo, tem-se uma perda das características do sistema (HIMMELBLAU; BISCHOFF, 1968).

O modelo matemático empregado no presente trabalho se enquadra no contexto da modelagem microscópica e, conforme citado por Noriler (2003), a resolução destas equações só é possível através de métodos numéricos, os quais deram origem à fluidodinâmica computacional e que serão discutidos em mais detalhes no Capítulo 4. A técnica CFD é muito útil e abrange uma ampla gama de áreas de aplicação industrial e não industrial, dentre as quais se destacam, de acordo com Versteeg e Malalasekera (2007):

- Engenharia de processos químicos: mistura e separação, moldagem de polímeros;
- Engenharia marítima: cargas em estruturas *off-shore*;
- Usina: combustão em motores de combustão interna e turbinas a gás;
- Engenharia elétrica e eletrônica: resfriamento de equipamentos, incluindo micro-circuitos;
- Turbomáquinas: escoamentos dentro de passagens rotativas, difusores etc.;
- Engenharia ambiental: distribuição de poluentes e efluentes;
- Meteorologia;
- Engenharia biomédica;
- Hidrologia e oceanografia: escoamentos em rios, estuários, oceanos.

A técnica CFD é amplamente empregada devido às várias vantagens que apresenta. Conforme citado por Kundu e Cohen (2008), a fluidodinâmica computacional é uma técnica barata e rápida, haja vista que, embora o preço da maioria dos itens esteja aumentando, os custos de computação estão caindo. Segundo a lei de Moore, que é baseada na observação dos dados nos últimos 40 anos, a energia da CPU dobrará a cada 18 meses no futuro próximo. Além disso, informações detalhadas, abrangentes e de fácil acesso de todas as variáveis relevantes em todo o domínio de interesse são geradas através do emprego dessa técnica. Os parâmetros de entrada podem ainda ser facilmente variados em amplas faixas, facilitando a otimização do projeto. Por fim, uma das maiores vantagens da CFD é a sua capacidade de simular condições realistas e que não poderiam ser reproduzidas em testes experimentais, tais como em cenários muito grandes ou perigosos e em cenários nucleares, por exemplo (KUNDU; COHEN, 2008).

2.2.1 Funcionamento de um Código de CFD

Os códigos de CFD são estruturados através de algoritmos numéricos para a solução de problemas que envolvem o escoamento de fluidos. Todos os códigos contêm três elementos principais: um pré-processador, um processador ou *solver* e um pós-processador, como pode ser visualizado na Figura 5 e que são descritos a seguir (VERSTEEG; MALALASEKERA,

2007).

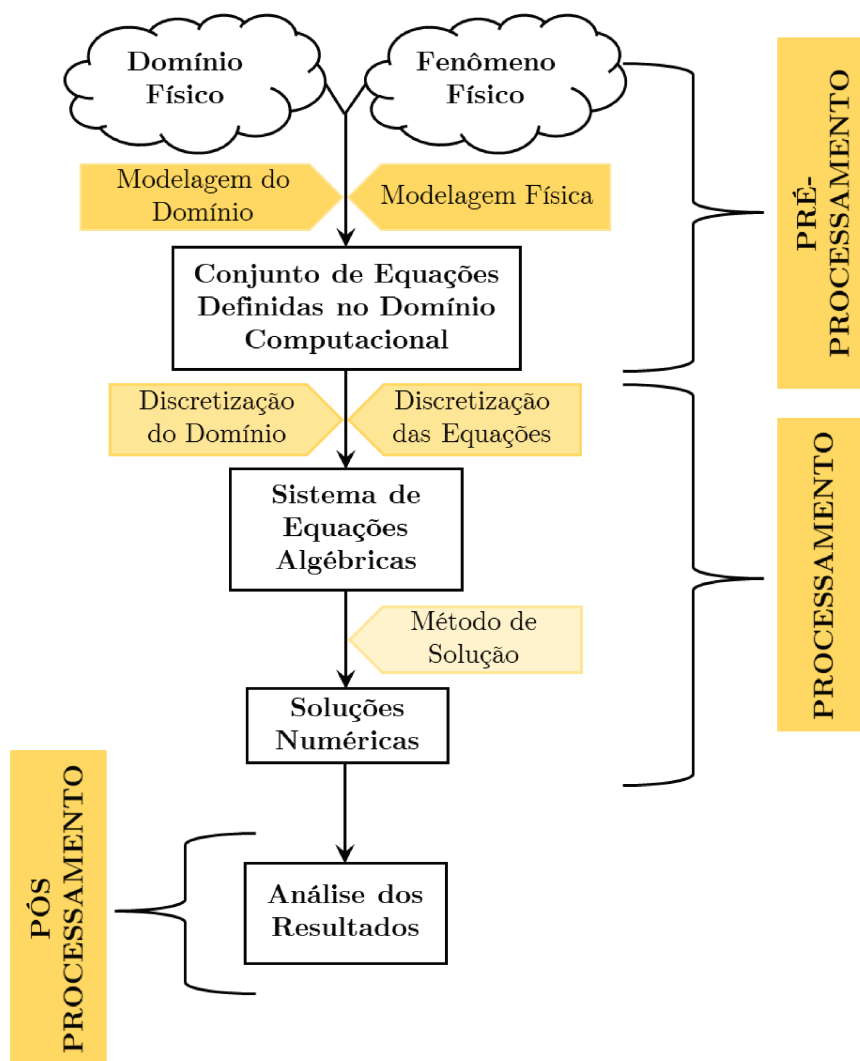


Figura 5 – Funcionamento de um código de CFD com suas respectivas etapas.
 FONTE: Traduzido e adaptado de Moukalled, Mangani e Darwish (2016).

O pré-processamento consiste na entrada dos dados de um problema de escoamento em um programa CFD, seguida da transformação dessa entrada em uma forma adequada para uso do *solver*. Esta etapa requer maior interação do usuário com o código e as atividades desenvolvidas pelo mesmo envolvem a:

- Definição da geometria da região de interesse: o domínio físico;
- Geração da malha, que consiste na subdivisão do domínio físico em um número de pequenos sub-domínios, ou volumes finitos que no todo compõem a malha numérica (domínio computacional);

- Seleção dos modelos para caracterização dos fenômenos físico-químicos;
- Definição das propriedades dos fluidos;
- Especificação das condições de contorno nas células, que coincidem ou fazem fronteira com os limites do domínio espacial;
- Definição dos métodos numéricos e das funções de interpolação.

O *solver* é responsável pelo processamento das informações que são fornecidas durante o pré-processamento. O Método dos Volumes Finitos (MVF) é a técnica de solução numérica mais amplamente empregada pelos códigos de CFD. As principais etapas que os algoritmos numéricos realizam são (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007):

- Integração das equações governantes do escoamento do fluido sobre todos os volumes de controle do domínio;
- Discretização das equações, que consiste na conversão das equações resultantes em um sistema de equações algébricas;
- Solução do sistema de equações algébricas através de um método iterativo.

O pós-processamento consiste na análise e tratamento dos dados obtidos após as simulações numéricas. Segundo Versteeg e Malalasekera (2007), as etapas que constituem o pós-processamento são:

- Visualização da malha numérica e do domínio geométrico;
- Gráficos de linhas e de contornos;
- Gráficos de vetores;
- Gráficos de superfície em 2D e 3D;
- Manipulação gráfica (rotação e translação);
- Trajetórias das partículas;

- Animações.

2.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são apresentados os estudos referentes a formação de negro de fumo. Primeiramente, iniciar-se-á com uma breve descrição dos tipos de modelos matemáticos que foram desenvolvidos ao longo dos anos com o intuito de prever a formação de negro de fumo nos processos de combustão. Cada tipo de modelo será então detalhado, através de uma síntese do que já foi feito na literatura. Por fim, a aplicação da técnica CFD para avaliar a formação do negro de fumo é contextualizada.

2.3.1 Modelos de Formação do Negro de Fumo

A modelagem da formação e oxidação do negro de fumo durante a combustão não é algo trivial, uma vez que envolve a modelagem de processos não lineares altamente acoplados, tanto de natureza física quanto química. Vários modelos, com diferentes níveis de sofisticação, foram propostos para descrever esse processo, no entanto, ainda não se chegou a uma universalidade, uma vez que tais modelos geralmente são aplicáveis apenas para um combustível específico e sob uma faixa específica de condições operacionais (MEHTA, 2008). Esses modelos podem ser classificados, de acordo com o que foi proposto por Kennedy (1997), em modelos empíricos, semi-empíricos e detalhados⁴, conforme ilustrado na Figura 6.

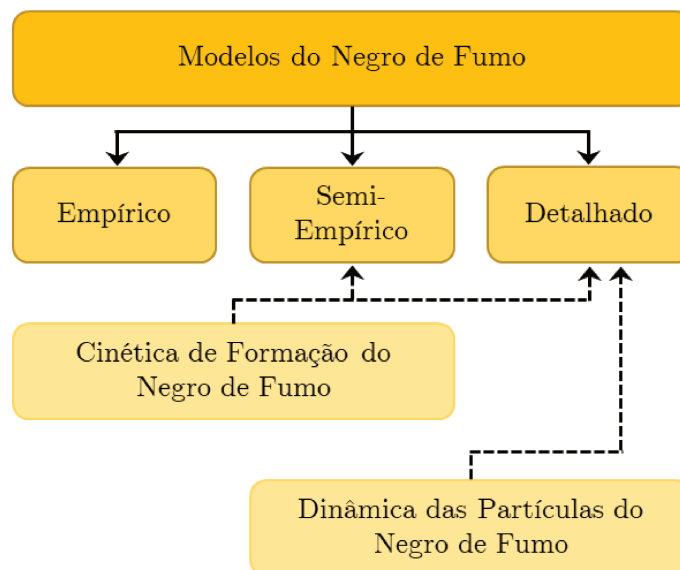


Figura 6 – Representação esquemática dos tipos de modelos de negro de fumo.

FONTE: Traduzido e adaptado de Mehta (2008).

⁴Embora haja, inevitavelmente, sobreposição entre essas categorias propostas, a classificação é, no entanto, útil para organizar a grande quantidade de material disponível na literatura (KENNEDY, 1997).

Os modelos empíricos são baseados em correlações fenomenológicas e os mesmos empregam correlações de dados experimentais para prever a formação do negro de fumo. Os modelos semi-empíricos incorporam também, em vez de apenas correlações baseadas em dados experimentais, alguns aspectos da física e química dos fenômenos envolvidos no processo de formação de negro de fumo. Para cada subprocesso (ou etapa), são desenvolvidas expressões de taxa com os respectivos coeficientes geralmente ajustados para corresponder aos perfis experimentais de negro de fumo. Os modelos semi-empíricos são constituídos de equações diferenciais acopladas, em geral para a concentração numérica de partículas e para a fração mássica ou volumétrica de negro de fumo. Nos modelos detalhados a cinética química detalhada e modelos físicos são empregados para descrever cada subprocesso que ocorre na fase gasosa, na fase sólida e na superfície das partículas de negro de fumo. Modelos detalhados são capazes de fornecer informações sobre a distribuição dos tamanhos das partículas de negro de fumo. Mecanismos químicos da fase gasosa, que incluem espécies-chave importantes para os processos (por exemplo, C_2H_2 , PAHs, O_2 e OH), são requeridos. No entanto, ainda não existem mecanismos químicos precisos para os precursores de negro de fumo, incluindo os PAHs (MEHTA, 2008).

Uma revisão minuciosa e abrangente dos modelos matemáticos empíricos, semi-empíricos e detalhados que foram desenvolvidos ao longo dos anos com o intuito de avaliar a formação de negro de fumo em processos de combustão foi realizada por Kennedy (1997). Os modelos mais relevantes para o presente estudo apresentados pelo autor são discutidos a seguir, bem como os modelos que foram desenvolvidos posteriormente a publicação do trabalho.

2.3.1.1 Modelos Empíricos

Conforme citado por Kennedy (1997), grande parte da modelagem empírica referente a formação de negro de fumo⁵ pode ser encontrada na literatura relacionada a turbinas a gás e motores a diesel. Devido a complexidade dos processos de combustão nos motores, o emprego da modelagem detalhada ou semi-empírica dos fenômenos básicos da formação do negro de fumo era, até recentemente, dificultado. No entanto, esses modelos empíricos desenvolvidos com base em uma descrição fenomenológica encontraram amplo uso e, por isso, os mesmos são descritos a seguir (KENNEDY, 1997).

Khan, Greeves e Probert (1971) desenvolveram um modelo para avaliar a emissão do negro de fumo formado em motores a diesel, baseando-se na premissa de que os diâmetros das partículas de negro de fumo dos motores que eram operados em velocidades e cargas muito diferentes não variavam. Desse modo, os autores assumiram que a formação das partículas de negro de fumo através do processo de nucleação controlava a taxa

⁵Nesse caso, vale ressaltar que, o negro de fumo analisado nos modelos é considerado como um poluente (fuligem), haja vista que, o negro de fumo formado nos motores de combustão apresenta teores de impurezas elevados.

de formação do negro de fumo que, por sua vez, foi assumida como sendo uma função da razão de equivalência dos gases não queimados, da pressão e da temperatura. Os parâmetros do modelo foram determinados a partir de dados experimentais realizados pelos autores. Os resultados obtidos com o modelo apresentaram concordância com os dados experimentais. No entanto, vale ressaltar que, a oxidação das partículas de negro de fumo não foi considerada no modelo proposto pelos autores.

Khan e Greeves (1974)⁶ deram continuidade ao trabalho realizado em 1971, avaliando a formação do negro de fumo em chamas laminares de acetileno. Neste estudo os autores assumiram, novamente, que nucleação era responsável pela formação das partículas de negro de fumo. Desse modo, os autores desenvolveram uma equação para prever a taxa de formação de negro de fumo com base em uma taxa empírica simples, constituída por um termo de Arrhenius e duas constantes empíricas relacionadas com a razão de equivalência dos gases não queimados, pressão e temperatura. A oxidação das partículas de negro de fumo, contudo, também não foi considerada pelos autores.

Edelman e Harsha (1978), com o intuito de incluir o efeito da oxidação das partículas de negro de fumo, adaptaram o modelo proposto por Khan e Greeves (1974). Para tanto, os autores realizaram estudos com querosene em motores de turbina a gás. A equação geral para a formação de negro de fumo desenvolvida pelos autores também é baseada em uma taxa empírica simples, constituída por um termo de Arrhenius e dois termos que consideram uma dependência separada de primeira ordem da concentração de combustível molar não queimado e do oxigênio.

Uma abordagem diferente das apresentadas anteriormente foi realizada por Mehta e Das (1992). Segundo os autores, a concentração de negro de fumo nos escapamentos influencia o desempenho aceitável dos motores a diesel de injeção direta. A mistura combustível-ar é um parâmetro importante para a combustão desses motores, bem como para a emissão de negro de fumo. Desse modo, os autores desenvolveram uma correlação para determinar a concentração de negro de fumo nos gases de escape de um motor a diesel de injeção direta em termos de parâmetros da mistura combustível-ar. Para o desenvolvimento da correlação, a injeção de combustível, velocidade do motor e taxas de mistura com base nos parâmetros de *spray* e movimento do ar foram considerados. Uma análise de regressão linear foi aplicada aos resultados dos testes em dois motores, um de seis cilindros e um de um cilindro, com o intuito de determinar os parâmetros que tinham interação significativas e aqueles que poderiam ser ignorados com segurança. Embora a correlação desenvolvida pelos autores seja generalizada, a mesma apresenta uma vantagem significativa na economia de cálculos em comparação com as abordagens mais detalhadas disponíveis na literatura. Uma síntese dos modelos empíricos descritos anteriormente pode ser encontrada na Tabela 3.

⁶Modelo de uma etapa avaliado no presente trabalho.

Tabela 3 – Síntese dos modelos empíricos.

Referência	Variáveis Resolvidas	Combustível	Modelo Químico	Aplicação
Khan, Greeves e Probert (1971)	Concentração de negro de fumo nos gases de escape	Diesel	-	Motor a diesel
Khan e Greeves (1974)	Concentração de negro de fumo	Acetileno/ar	Expressões de Arrhenius para formação e oxidação de negro de fumo.	Chama laminar difusiva
Edelman e Harsha (1978)	Concentração molar de negro de fumo	Querosene	Expressões de Arrhenius para formação e oxidação de negro de fumo.	Motor de turbina a gás
Mehta e Das (1992)	Concentração de negro de fumo nos gases de escape	Diesel	-	Motor a diesel

FONTE: Traduzido e adaptado de Kennedy (1997).

2.3.1.2 Modelos Semi-Empíricos

Tesner, Smegiriova e Knorre (1971)⁷ desenvolveram um modelo de duas etapas para a formação de partículas de negro de fumo. Os autores empregaram uma chama laminar difusiva de acetileno-hidrogênio com o intuito de estudar a cinética da formação das partículas. Foi considerado que, em altas temperaturas o combustível sofre decomposição térmica. A cinética do processo de formação das partículas foi construída, então, baseada na hipótese de que a decomposição do combustível leva a formação de núcleos radicais ativos que, através de reações de ramificação em cadeia, são responsáveis pelo crescimento das partículas. Segundo noções teóricas da reação em cadeia, o aumento da taxa de formação de partículas é resultado do processo de ramificação, e o retardo observado está relacionado à aceleração da destruição de partículas ativas (núcleos radicais). Os autores assumiram que esse processo pode estar relacionado à criação e rápido crescimento da superfície total das partículas de negro de fumo nas quais os núcleos radicais estão sendo destruídos. Desse modo, eles desenvolveram duas equações para estabelecer uma relação entre a taxa de formação de partículas ativas e a taxa de formação, determinada experimentalmente, de partículas negro de fumo. Vale ressaltar, no entanto, que o processo de oxidação das partículas, bem como a coagulação e crescimento superficial, não foram considerados no desenvolvimento do modelo proposto pelos autores. Além disso, as constantes do modelo são aplicáveis apenas para a combustão do acetileno.

Dando continuidade ao trabalho de Tesner, Smegiriova e Knorre (1971), Surovikin

⁷Modelo de duas etapas avaliado no presente trabalho.

(1976) também empregou uma chama laminar difusiva de acetileno e ar e desenvolveu um modelo matemático mais sofisticado, no qual várias etapas para a produção de negro de fumo foram consideradas. O modelo proposto pelo autor considerou a formação dos núcleos radicais, o crescimento dos núcleos para um diâmetro crítico, momento em que tem-se a formação das partículas primárias com uma superfície física e o posterior crescimento dessas partículas primárias em partículas de negro de fumo como as etapas responsáveis pela formação do negro de fumo. A oxidação das partículas também foi incluída na modelagem. A taxa de aumento da massa dos núcleos radicais foi calculada a partir da taxa de colisões das moléculas do hidrocarboneto combustível com os núcleos. A adição superficial de moléculas de hidrocarbonetos aos núcleos radicais foi considerada como responsável pelo crescimento das partículas e a taxa de crescimento foi assumida como proporcional à área superficial da partícula.

Similarmente, Magnussen et al. (1979) empregaram o modelo de Tesner, Smegiriova e Knorre (1971) com o intuito de complementar o mesmo através do desenvolvimento de um modelo para a combustão do negro de fumo em chamas turbulentas de acetileno. O EDM (*Eddy-Dissipation Model*) foi aplicado, em conjunto com o modelo $k - \epsilon$, para tratar as reações químicas como ocorrendo em estruturas finas no escoamento dentro do qual os reagentes foram assumidos como perfeitamente misturados. A fração do escoamento ocupada por essas estruturas foi determinada por meio de argumentos de escala. O modelo de Tesner, Smegiriova e Knorre (1971) foi utilizado para calcular as taxas de formação dos núcleos radicais e massa de negro de fumo. A oxidação do negro de fumo, por sua vez, foi assumida como sendo proporcional à taxa de combustão do combustível. A estreita correlação entre os dados experimentais e as concentrações previstas para o negro de fumo comprovou, segundo os autores, que o negro de fumo é formado e contido em *eddies* e que a queima está ligada à dissipação da turbulência.

Uma abordagem baseada no conceito de *flamelets*⁸ para a modelagem da formação de negro de fumo em chamas difusivas foi proposta por Moss, Stewart e Syed (1989). Equações de conservação para a concentração numérica de partículas do negro de fumo e para a fração volumétrica foram desenvolvidas e calculadas. Os fenômenos considerados durante o desenvolvimento de tais equações foram a nucleação, coagulação e crescimento superficial das partículas do negro de fumo. Além disso, a oxidação das partículas pelo O_2 e OH também foi incluída no modelo. O modelo foi aplicado para uma chama laminar difusiva de etileno e os autores encontraram concordância entre os valores de fração volumétrica calculados com os obtidos experimentalmente. Contudo, como os parâmetros do modelo foram ajustados a partir de dados experimentais obtidos com a chama de etileno,

⁸Modelos que são baseados no conceito de *flamelets* consideram que uma chama multidimensional pode ser vista como um conjunto de estruturas de chamas laminares quase unidimensionais, que são denominadas de *flamelets*. Cada *flamelet* é submetido às condições locais do escoamento, o que resulta na sua convecção e no seu estiramento, mantendo, no entanto, sua estrutura interna preservada.

este modelo também não é universal e depende das condições operacionais que foram empregadas. Além disso, a radiação das partículas de negro de fumo não foi considerada pelos autores.

Com o intuito de considerar o efeito da radiação na formação do negro de fumo, Young e Moss (1995) estenderam a abordagem *flamelet* para chamas turbulentas difusivas. A ideia principal do modelo proposto pelos autores era acoplar completamente os processos de formação de negro de fumo e radiação ao cálculo da chama, sem que fosse preciso empregar uma estratégia de pós-processamento. Para tanto, equações médias de Favre para a concentração numérica do negro de fumo e para a fração volumétrica foram adicionadas ao modelo de turbulência $k - \varepsilon$. Os processos de nucleação, coagulação, crescimento superficial e oxidação foram considerados no modelo como os processos responsáveis pela formação do negro de fumo. Os cálculos foram realizados com uma chama turbulenta difusiva de etileno. Os autores usaram um cálculo detalhado de uma chama adiabática para obter a entalpia e temperatura como funções da fração da mistura. As tendências obtidas para a temperatura, fração de mistura e fração volumétrica do negro de fumo foram reproduzidas razoavelmente bem com a aplicação do modelo proposto pelos autores.

Brookes e Moss (1999)⁹ deram continuidade ao trabalho realizado por Young e Moss (1995). Os autores apresentaram uma modelagem computacional de chamas de difusão turbulentas de jato de metano queimando no ar, com acoplamento entre a taxa de produção de negro de fumo e a perda de calor por radiação da chama. Uma versão modificada do código GENMIX, que é um código bidimensional de CFD, foi empregado para modelar o campo de escoamento da chama. A versão é modificada através da adição do modelo de turbulência $k - \varepsilon$ e do modelo laminar de combustão de *flamelet*. O campo do negro de fumo é descrito pela concentração numérica das partículas (N), bem como pela concentração mássica (M). Os autores assumiram as partículas como sendo esféricas, com uma distribuição de tamanho monodispersa. O modelo incorpora termos que descrevem os principais processos de nucleação, coagulação, crescimento de superfície e oxidação de partículas de negro de fumo. A taxa de nucleação das partículas foi considerada proporcional à concentração local de acetileno, bem como a taxa de adição de massa de negro de fumo através do crescimento de superfície que, além disso, também foi considerada como sendo proporcional ao número de sítios ativos disponíveis para a reação de adição. A radiação foi avaliada através da inserção de um termo fonte que engloba as contribuições de perda de calor do negro de fumo, vapor de água e dióxido de carbono. O modelo proposto pelos autores apresentou concordância razoável com os dados experimentais. Uma síntese dos modelos semi-empíricos descritos anteriormente pode ser encontrada na Tabela 4.

⁹Modelo de formação de negro de fumo avaliado no presente trabalho.

Tabela 4 – Síntese dos modelos semi-empíricos.

Referência	Variáveis Resolvidas	Combustível	Modelo Químico	Aplicação
Tesner, Smegiriova e Knorre (1971)	Concentração dos núcleos radicais e das partículas de negro de fumo	Acetileno/ar	-	Chama laminar difusiva
Surovikin (1976)	Concentração dos núcleos radicais e das partículas de negro de fumo	Acetileno/ar	-	Chama laminar difusiva
Magnussen et al. (1979)	Concentração dos núcleos radicais e das partículas de negro de fumo	Acetileno/ar	-	Chama turbulenta difusiva
Moss, Stewart e Syed (1989)	Fração volumétrica e concentração numérica das partículas de negro de fumo	$C_2H_4-O_2-Ar$	Biblioteca <i>flamelet</i>	Chama laminar difusiva
Young e Moss (1995)	Fração volumétrica e concentração numérica das partículas de negro de fumo	Etileno/ar	Biblioteca <i>flamelet</i> para densidade, temperatura e concentração de precursores de negro de fumo.	Chama turbulenta difusiva
Brookes e Moss (1999)	Concentração mássica e numérica das partículas de negro de fumo	Metano/ar	-	Chama turbulenta difusiva de jato

FONTE: Traduzido e adaptado de Kennedy (1997).

2.3.1.3 Modelos Detalhados

Nos modelos descritos nos itens anteriores (modelos empíricos e semi-empíricos) as taxas de nucleação, coagulação, crescimento superficial e oxidação das partículas de negro de fumo são obtidas através de correlações empíricas, o que os tornam limitados a condições específicas. Para superar tal limitação, os modelos detalhados foram desenvolvidos ao longo das últimas décadas, nos quais é feita uma descrição completa da cinética de formação dos PAHs e do crescimento do negro de fumo.

Os modelos detalhados disponíveis na literatura mais amplamente empregados para avaliar a formação do negro de fumo foram desenvolvidos por Frenklach e colaboradores (FRENKLACH; SPEAR, 1988; FRENKLACH, 1990; FRENKLACH; WANG, 1994; FRENKLACH, 2002). Todas as etapas da formação do negro de fumo foram tratadas nos modelos propostos pelos autores e, tais modelos, são descritos em detalhes a seguir.

Frenklach e Spear (1988) propuseram modelos cinéticos detalhados para investigar as vias de reação química para a formação do negro de fumo. Para tanto, experimentos

referentes a pirólise do acetileno em tubos de choque foram realizados. A química inicial dos hidrocarbonetos foi descrita pelo mecanismo estendido de pirólise do acetileno de Tanzawa e Jr (1980). O modelo matemático proposto é constituído por 600 reações reversíveis elementares de 180 espécies químicas que engloba um conjunto de reações para descrever a pirólise do acetileno, bem como um conjunto para descrever a formação de moléculas e radicais maiores e outro para a descrição do crescimento adicional de anéis aromáticos. O cálculo da formação de negro de fumo foi realizado assumindo uma sequência de reação infinitamente longa da rota química predominante, na qual todas as espécies começam com coronene como constituinte do negro de fumo. Contudo, o cálculo do rendimento do negro de fumo empregado pelos autores é apenas uma simplificação, haja vista que os processos de coagulação de partículas, bem como as reações de superfície não foram considerados. Com este estudo, os autores verificaram que uma única rota dominante é responsável pelo crescimento de massa, na qual as reações de formação irreversíveis dos aromáticos policíclicos fundidos são responsáveis por “puxar” cadeias de reações reversíveis nas quais os átomos de H reativam moléculas aromáticas. A formação do primeiro anel aromático, no entanto, é o principal gargalo da reação.

Frenklach (1990) deu continuidade ao trabalho anterior propondo um modelo que descreve a formação e crescimento das partículas, bem como as reações de superfície do negro de fumo em chamas de hidrocarbonetos laminares pré-misturadas. As chamas de baixa pressão de acetileno-oxigênio de Bockhorn et al. (1986) e as chamas atmosféricas de etileno-oxigênio de Harris et al. (1988) foram empregadas para avaliar a formação de negro de fumo. O modelo computacional é constituído pela pirólise do combustível, formação dos PAHs, crescimento e coagulação planares em partículas esféricas dos PAHs, crescimento da superfície e pela oxidação das partículas. A formação inicial do PAH é descrita por um mecanismo de reação química composto de 337 reações e 70 espécies, desenvolvido pelo autor. A formação e o crescimento dos PAHs é descrita pelo mecanismo HACA. Por fim, o crescimento da superfície foi descrito em termos de reações químicas elementares dos sítios ativos da superfície das partículas. O método dos momentos é usado para expressar o formalismo matemático dos processos químicos e físicos. O modelo proposto prevê a formação e a estrutura clássica das partículas de negro de fumo.

Frenklach e Wang (1994) deram continuidade ao trabalho anterior, revisando e resumindo os detalhes matemáticos e numéricos do modelo proposto em 1990. Além disso, os autores apresentaram uma extensão numérica do modelo com o intuito de calcular as propriedades ópticas das partículas de negro de fumo, de modo que os dados obtidos com o modelo pudessem ser comparados com dados experimentais de estudos de chama. Frenklach (2002) descreveu em seu trabalho os princípios e conceitos básicos que envolvem a formação do negro de fumo. Uma síntese dos modelos detalhados descritos anteriormente pode ser encontrada na Tabela 5.

Tabela 5 – Síntese dos modelos detalhados.

Referência	Variáveis Resolvidas	Combustível	Modelo Químico	Aplicação
Frenklach e Spear (1988)	Rendimento do negro de fumo	1,09% acetileno-Ar	Cinética detalhada da pirólise do acetileno; Crescimento do PAH	Chama laminar pré-misturada
Frenklach (1990)	Frações mássicas das espécies químicas; concentração numérica, fração volumétrica e tamanho do negro de fumo	$C_2H_2-O_2-Ar$; $C_2H_4-O_2-Ar$	Cinética detalhada da pirólise do acetileno; Crescimento do PAH	Chama laminar pré-misturada
Frenklach e Wang (1994)	Frações mássicas das espécies químicas; concentração numérica, fração volumétrica e tamanho do negro de fumo	$C_2H_2 - O_2 - Ar$;	Cinética detalhada da pirólise do acetileno; Crescimento do PAH	Chama laminar pré-misturada

FONTE: Traduzido e adaptado de Kennedy (1997).

2.3.2 Aplicações de CFD à Formação de Negro de Fumo

Os modelos matemáticos referentes a formação do negro de fumo durante o processo de combustão citados anteriormente serviram de base para o desenvolvimento de diversos outros modelos, nos quais foram empregadas diferentes condições operacionais e combustíveis. A aplicação da técnica CFD para a modelagem da formação do negro de fumo tem se tornado, devido às vantagens já mencionadas, uma prática comum. O estudo das reações em fase gasosa que levam à nucleação das primeiras partículas sólidas pode ser associado ao estudo da evolução da distribuição das partículas, através da resolução de uma equação de balanço populacional. Tais estudos podem, então, ser integrados a um código CFD, o qual irá modelar, com precisão, os perfis de temperatura da chama e os campos de escoamento, que estão fortemente acoplados e apresentam influência na formação do negro de fumo (ZUCCA et al., 2006).

Nessa seção são apresentados alguns estudos atuais sobre a modelagem da formação de negro de fumo atrelada a técnica de CFD, bem como ao balanço populacional, que permite a avaliação da distribuição das partículas formadas ao longo do reator.

Boulangier et al. (2007)¹⁰ desenvolveram um modelo de três equações para avaliar a formação do negro de fumo durante a combustão de motores a diesel. Os autores basearam

¹⁰Modelo de formação de negro de fumo adaptado e avaliado no presente trabalho.

o seu modelo no de Tesner, Smegiriova e Knorre (1971), e o mesmo foi implementado no pacote comercial STAR-CD CFD. Para o desenvolvimento do modelo, Boulanger et al. (2007) consideraram dois critérios importantes: (i) captura dos principais processos físicos de formação de negro de fumo e (ii) sem aumento significativo no tempo de computação ou na complexidade do formalismo matemático. Os fenômenos considerados como responsáveis pela formação do negro de fumo foram a nucleação, coagulação, crescimento superficial e oxidação das partículas. Os autores consideraram que o crescimento de partículas de negro de fumo ocorre devido a reações heterogêneas envolvendo espécies de crescimento que são obtidas a partir da quebra (decomposição térmica) do combustível e fizeram uma ligação direta do crescimento de negro de fumo com a concentração de combustível. O modelo é constituído por equações de transporte para a fração mássica de negro de fumo (Y_{soot}), concentração de núcleos radicais (n) e concentração numérica de negro de fumo (N). Os autores consideraram ainda que a oxidação das partículas de negro de fumo ocorre devido a presença do O_2 , OH e O . A oxidação foi incluída no modelo com a suposição de que a mesma não afeta diretamente a concentração numérica de negro de fumo. Segundo os autores, em comparação com os modelos de negro de fumo existentes para modelagem de combustão do motor, algumas características distintas do modelo proposto pelos mesmos incluem: não há formação do negro de fumo a baixas temperaturas, para a aplicação do modelo com diferentes combustíveis é necessário um ajuste mínimo dos parâmetros do modelo e não é necessário prescrever o tamanho das partículas do negro de fumo, haja vista que o modelo é capaz de prever o tamanho da partícula primária. Os resultados numéricos obtidos pelos autores mostraram um comportamento robusto e consistente com a observação experimental, no entanto, o modelo não foi validado experimentalmente.

Zucca et al. (2006), com o intuito de avaliar a distribuição das partículas de negro de fumo, realizaram a simulação da formação de negro de fumo em chamas de difusão turbulenta em um código CFD, acoplando cálculos de cinética e dinâmica de fluidos com a solução da equação de balanço populacional através do Método de Quadratura Direta dos Momentos (*Direct Quadrature Method of Moments* - DQMOM). Para tanto, uma chama turbulenta de etileno-ar não pré-misturada foi empregada. Expressões cinéticas para modelar a nucleação, o crescimento molecular e a oxidação das partículas foram utilizadas. Além disso, a evolução da dimensão fractal, que é usada com o balanço populacional monovariado para prever as propriedades morfológicas dos agregados, também foi modelada. A radiação das partículas de negro de fumo foi considerada pelos autores. Os resultados obtidos mostraram que o método é uma ferramenta adequada para a solução do problema considerado no caso monovariado, evidenciando a importância de um tratamento adequado da dimensão fractal das partículas para obter previsões precisas das propriedades morfológicas dos agregados de negro de fumo.

Dando continuidade ao trabalho anterior, Marchisio e Barresi (2009) desenvolveram

um novo modelo de balanço populacional pseudo-bivariado, para descrever a nucleação, agregação, crescimento superficial e oxidação do negro de fumo, que é resolvido com o DQMOM e implementado em um código comercial de CFD. A estratégia de modelagem apresentada pelos autores tem a vantagem, em relação às abordagens convencionais baseadas na solução de uma única equação de transporte para a fração volumétrica de negro de fumo, de superar a suposição da distribuição de tamanho de partículas mono-dispersas de negro de fumo. Desse modo, a abordagem pseudo-bivariada é capaz de representar a evolução da distribuição do tamanho de partículas de negro de fumo com boa precisão e custos computacionais acessíveis. Uma chama turbulenta difusiva de etileno e ar foi empregada nas simulações. A radiação das partículas de negro de fumo também foi considerada pelos autores.

2.4 FECHAMENTO DO CAPÍTULO 2

O Capítulo 2 serve de embasamento para a compreensão deste trabalho, no qual os processos relacionados a formação do negro de fumo durante a combustão foram detalhados. Além disso, após a realização da revisão da literatura, foi possível constatar que, de fato, os modelos de negro de fumo disponíveis hoje não são universais e dependem, muitas vezes, do combustível empregado, bem como das condições operacionais, o que justifica o estudo e desenvolvimento de modelos mais robustos. Assim, o modelo desenvolvido no presente trabalho é elucidado no próximo capítulo, o qual discute a modelagem matemática do escoamento multifásico.

CAPÍTULO 3

MODELAGEM MATEMÁTICA

No presente capítulo, é apresentada a formulação matemática do escoamento multifásico (gás-líquido-sólido), estacionário e de abordagem Euleriana-Lagrangiana-Euleriana para o processo de formação de negro de fumo em reatores FSP. Para tanto, é realizada a descrição das equações de conservação de massa, quantidade de movimento, energia e espécies químicas, bem como das equações de fechamento associadas à turbulência, à interação entre fases e à cinética química.

3.1 HIPÓTESES ASSUMIDAS

A modelagem matemática da formação de nanopartículas de negro de fumo em reatores FSP pode ser descrita por um escoamento multifásico (gás-líquido-sólido) e, para tanto, uma abordagem Euleriana-Lagrangiana-Euleriana é empregada. A modelagem das fases gasosa e líquida foi realizada com base no trabalho apresentado por Noriler et al. (2014). As hipóteses fundamentais consideradas pelos autores foram mantidas no presente trabalho e são apresentadas a seguir:

- a fase contínua (gasosa) é representada por uma abordagem Euleriana e as gotículas dispersas (fase líquida) por uma abordagem Lagrangiana com acoplamento de duas vias entre as fases;
- o escoamento multifásico pode ser analisado sob condições de estado estacionário sem perda significativa de informação;
- a fase contínua gasosa sob condições turbulentas é representada por equações RANS (*Reynolds-Averaged Navier Stokes*);
- a hipótese de viscosidade turbulenta é assumida, ou seja, as tensões de Reynolds

são proporcionais aos gradientes de velocidade média;

- as transferências de calor e massa entre fases, incluindo a vaporização, devem ser consideradas;
- a radiação deve ser considerada;
- a geometria do reator pode ser bem representada por condições de axissimetria.

A modelagem da fase sólida (nanopartículas de negro de fumo) foi realizada através do emprego de três modelos matemáticos propostos na literatura, bem como pelo modelo desenvolvido no presente trabalho. As hipóteses simplificadores referentes a essa fase são descritas a seguir:

- a fase sólida (nanopartículas) é representada por uma abordagem Euleriana, sua interação com a fase gasosa é representada por um acoplamento de duas vias entre as fases, devido ao efeito da radiação das nanopartículas no perfil de temperatura, e não há interação com a fase líquida;
- a radiação das partículas de negro de fumo deve ser considerada;
- a formação e a evolução das nanopartículas é resultado dos fenômenos de nucleação, coagulação e reações de superfície (crescimento superficial e oxidação);
- os PAHs são considerados como precursores do negro de fumo.

3.1.1 Hipóteses Específicas Consideradas para o Modelo Semi-Empírico Desenvolvido

As hipóteses específicas consideradas para o modelo semi-empírico proposto, baseadas no trabalho de Boulanger et al. (2007), são:

- uma vez que o crescimento de partículas de negro de fumo ocorre devido à reação heterogênea envolvendo espécies de crescimento que são obtidas da decomposição do combustível, é possível considerar no modelo que o crescimento de negro de fumo está diretamente relacionado à concentração de combustível;
- é possível assumir que a colisão entre uma molécula de hidrocarboneto e uma

partícula primária de negro de fumo produz a liberação de todos os átomos de carbono da molécula original do hidrocarboneto do combustível;

- dado que, para primeira ordem, as espécies do combustível e de crescimento de hidrocarbonetos coexistem no espaço, assume-se que o crescimento de negro de fumo é satisfatoriamente imitado por reações com moléculas primárias do combustível;
- a oxidação é incluída no modelo com a suposição de que não afeta diretamente a densidade do número de partícula de negro de fumo (N). No entanto, uma partícula primária de negro de fumo é considerada destruída quando seu diâmetro assume um valor abaixo do diâmetro inicial, imitando a implosão das menores partículas primárias devido à oxidação volumétrica.

Dadas as hipóteses, a modelagem matemática pode então ser descrita em detalhes na próxima seção. É importante ressaltar que, os termos transientes foram mantidos durante a modelagem por motivos de generalização, embora as condições de estado estacionário tenham sido consideradas.

3.2 MODELAGEM DA FASE GASOSA

Como mencionado anteriormente, a fase gasosa é representada por uma abordagem Euleriana¹ e as equações de conservação são descritas a seguir.

3.2.1 Equação da Continuidade

A equação da continuidade é dada por:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = \sum a_d M_d, \quad (3.1)$$

em que ρ é a massa específica do gás, \mathbf{v} é o vetor velocidade do gás, a_d é a área superficial de uma gotícula de precursor por unidade de volume e M_d é o fluxo mássico de evaporação, o qual representa a quantidade de massa recebida pela fase contínua a partir da fase discreta, devido à evaporação das gotículas líquidas.

3.2.2 Equação de Conservação de Quantidade de Movimento

A equação de conservação da quantidade de movimento pode ser expressa de acordo com:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_{ef} + \rho \mathbf{g} - \sum \rho_d \mathbf{F}_D (\mathbf{v} - \mathbf{u}), \quad (3.2)$$

¹Todas as equações eulerianas são médias temporais e, por conveniência, os termos de média não são mostrados.

sendo p a pressão, \mathbf{g} o vetor gravidade, ρ_d a massa específica da gotícula, \mathbf{F}_D a força de arraste por unidade de massa da gotícula e \mathbf{u} o vetor velocidade da gotícula. $\boldsymbol{\tau}_{ef}$ é o tensor tensão efetivo que, para um fluido Newtoniano, é escrito como:

$$\boldsymbol{\tau}_{ef} = \mu_{ef} \left[(\nabla \mathbf{v} + \nabla \mathbf{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot (\mathbf{v}) \mathbf{I} \right], \quad (3.3)$$

em que μ_{ef} é a viscosidade efetiva do gás e \mathbf{I} é o seu respectivo tensor identidade.

3.2.3 Equação de Conservação de Energia

A equação de conservação de energia é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho H) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} H) = \nabla \cdot (\lambda_{ef} \nabla T) - \sum a_d [h_\infty (T - T_d) + h_{vap} M_d] \\ - \nabla \cdot \mathbf{q}_r - \sum_{r=1}^{nrx} h_{r,rx} R_r \end{aligned}, \quad (3.4)$$

sendo H a entalpia específica do gás, T e T_d as temperaturas do gás e da gotícula, respectivamente, λ_{ef} a condutividade efetiva, h_∞ o coeficiente de transferência de calor convectivo, h_{vap} o calor latente de vaporização, \mathbf{q}_r o fluxo de calor por radiação², $h_{r,rx}$ e R_r a entalpia e a taxa global da r -ésima reação, respectivamente, a qual pode ser expressa como ($R_r = R_{i,r}/f_{i,r}$), com $R_{i,r}$ sendo a taxa de produção/consumo da espécie i na r -ésima reação e $f_{i,r}$ o coeficiente estequiométrico do reagente i na reação r .

3.2.4 Equação de Conservação das Espécies Químicas

A equação de conservação das espécies químicas envolvidas no processo é expressa por:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_i) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{i,ef} + \sum a_d M_{d,i} + \sum_{r=1}^{nrx} R_{i,r}, \quad (3.5)$$

em que Y_i é a fração mássica da espécie i , $\mathbf{J}_{i,ef}$ é o fluxo difusivo efetivo da espécie i e M_d é o fluxo mássico da espécie i , a partir das gotículas, devido à evaporação. O fluxo difusivo efetivo pode ser representado pela Lei de Fick, de acordo com:

$$\mathbf{J}_{i,ef} = -\rho D_{i,ef} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T}, \quad (3.6)$$

sendo $D_{i,ef}$ o coeficiente de difusão mássica efetivo para as espécies na mistura e $D_{T,i}$ o coeficiente de difusão termoforético.

²Conforme será discutido mais adiante, o fluxo de calor por radiação leva em consideração um coeficiente de absorção efetivo, que é calculado como a soma dos coeficientes de absorção do gás puro e do negro de fumo puro. No presente trabalho, além de se considerar o coeficiente de absorção efetivo, também foi avaliado, a título de comparação, o efeito do fluxo de calor por radiação das nanopartículas de negro de fumo ($\nabla \cdot \mathbf{q}_{r,\text{negro de fumo}}$) através da inserção desse fluxo no termo fonte da Equação (3.4).

A taxa de consumo do p-xileno devido à formação das nanopartículas de negro de fumo é inserida no termo fonte na Equação (3.5) para o modelo desenvolvido, conforme descrito no Apêndice B. Considera-se que a adição de massa de negro de fumo devido ao crescimento superficial pelas moléculas do combustível colidindo com partículas de negro de fumo e que a formação de partículas primárias de negro de fumo através dos núcleos radicais são as taxas responsáveis pelo consumo do combustível e, desse modo, tais taxas são adicionadas no termo fonte da equação do p-xileno.

3.3 MODELAGEM DA FASE LÍQUIDA

Para modelar a evaporação das gotículas injetadas no reator FSP e seu escoamento dentro da fase contínua, uma abordagem Lagrangiana é aplicada. Nessa abordagem, a fração volumétrica da fase discreta é pequena quando comparada com a fração volumétrica da fase contínua, de modo que as interações partícula-partícula podem ser desprezadas. A fase discreta pode trocar momento, massa e calor com a fase contínua, enquanto que as trajetórias das partículas são computadas separadamente em certos intervalos durante o cálculo da fase gasosa.

3.3.1 Equação do Balanço de Forças para cada Gotícula

O balanço de forças para cada gotícula da fase líquida é expresso por:

$$m_d \frac{d\mathbf{u}}{dt} = m_d \mathbf{F}_D (\mathbf{v} - \mathbf{u}) + m_d \left(\frac{\rho_d - \rho}{\rho_d} \right) \mathbf{g} - \mathbf{u} \frac{dm_d}{dt}, \quad (3.7)$$

em que m_d é a massa da gotícula e \mathbf{v} e \mathbf{u} são os vetores velocidade do gás e da gotícula, respectivamente. Na equação do balanço de forças, as forças de arraste e gravitacional são incluídas. Além disso, a variação temporal da massa da gotícula devido à mudança de fase também é considerada.

3.3.2 Equação do Balanço de Energia para cada Gotícula

A equação do balanço de energia para cada gotícula é dada por:

$$m_d c_{pd} \frac{dT_d}{dt} = A_d h_\infty (T - T_d) + A_d \epsilon_d \sigma (\theta_R^4 - T_d^4) + \sum_{i=1}^{nc} h_{vap,i} \frac{dm_{d,i}}{dt}, \quad (3.8)$$

sendo c_{pd} e A_d o calor específico e a área superficial da gotícula, respectivamente, σ a constante de Stefan-Boltzmann, ϵ_d a emissividade da gotícula e θ_R a temperatura de radiação, definida como $[G/4\sigma]^{1/4}$, com G sendo a radiação incidente. O último termo do lado direito da Equação (3.8) representa a energia envolvida na evaporação da gotícula, em que $h_{vap,i}$ é o calor latente de vaporização do componente i .

O processo de vaporização acontece através de transferência de massa da fase líquida para a gasosa (controlada pela difusão) e por ebulição (em temperaturas suficientemente altas). No primeiro caso, a taxa de vaporização do componente i é dada por:

$$\frac{dm_{d,i}}{dt} = -A_d k_c (C_{i,s} - C_i), \quad (3.9)$$

em que k_c é o coeficiente de transferência de massa e $C_{i,s}$ e C_i são as concentrações mássicas da espécie i na superfície da gotícula e no seio da fase gasosa, respectivamente.

Para o segundo caso, quando a pressão de vapor total na superfície da gotícula excede a pressão do gás (quando a temperatura é suficientemente alta), a gotícula entra em ebulição e a taxa de vaporização é dada por:

$$\frac{dm_{d,i}}{dt} = -x_i \frac{\pi d_d k_\infty}{c_p} Nu \ln(1 + B_{T,i}), \quad (3.10)$$

em que x_i é a fração volumétrica do componente i na gotícula, d_d é o diâmetro da gotícula, c_p é o calor específico da fase gasosa, Nu é o número de Nusselt e $B_{T,i}$ é o número de Spalding para a transferência de calor do componente i . O diâmetro da gotícula é dado por:

$$d_d = \sqrt[3]{\frac{6m_d}{\pi\rho_d}}, \quad (3.11)$$

e o número de Nusselt, de acordo com Ranz, Marshall et al. (1952), é dado por:

$$Nu = 2,0 + 0,6Re_d^{1/2} Pr^{1/3}, \quad (3.12)$$

em que Re_d é o número de Reynolds da gotícula e Pr é o número de Prandtl, que são dados, respectivamente, por:

$$Re_d = \frac{\rho d_d |\mathbf{v} - \mathbf{u}|}{\mu}, \quad (3.13)$$

$$Pr_d = \frac{c_p \mu}{\lambda}, \quad (3.14)$$

em que μ e λ são a viscosidade e a condutividade térmica do gás, respectivamente.

O fluxo total de vaporização da gotícula é calculado como a soma das taxas de vaporização de cada componente, de acordo com:

$$M_d = \sum_{i=1}^{nc} M_{d,i} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{1}{A_d} \frac{dm_i}{dt}. \quad (3.15)$$

3.4 EQUAÇÕES DE FECHAMENTO

Para a resolução das equações descritas nas Seções 3.2 e 3.3, equações adicionais para a energia proveniente da radiação, para a turbulência, para a interação entre as

fases, a qual é dada pelas transferências de calor, massa e quantidade de movimento, para a cinética química e para as propriedades da mistura são necessárias. Desse modo, a modelagem de tais equações é realizada a seguir.

3.4.1 Radiação

O fluxo de calor por radiação na Equação (3.4) e a radiação incidente na Equação (3.8) são calculados através do modelo de radiação P-1, que é baseado na expansão da intensidade de radiação em uma série ortogonal de harmônicas esféricas (HOWELL; MENGUC; SIEGEL, 2011). Desse modo, o fluxo de calor por radiação pode ser definido como:

$$-\nabla \cdot \mathbf{q}_r = a_r G - 4a_r n_r^2 \sigma T^4, \quad (3.16)$$

em que a_r é o coeficiente de absorção, calculado com o WSGGM (*Weighted Sum of Grey Gases Model*), n_r é índice de refração do meio (assumido como unidade) e G é a radiação incidente, cuja equação de transporte é dada por:

$$\nabla \cdot (\Psi \nabla G) - a_r G - 4a_r n_r^2 \sigma T^2 = 0, \quad (3.17)$$

e

$$\Psi = [3(a_r + \sigma_s) - \sigma_s]^{-1}, \quad (3.18)$$

em que Ψ é um parâmetro do modelo e σ_s representa o espalhamento, o qual é assumido como nulo.

O efeito da radiação das partículas de negro de fumo na transferência de calor por radiação pode ser avaliado através do cálculo de um coeficiente de absorção efetivo ou através do cálculo de um fluxo de calor por radiação das partículas de negro de fumo ($\nabla \cdot \mathbf{q}_{r, \text{negro de fumo}}$). No primeiro caso, um coeficiente de absorção efetivo (a_{r+s}) é determinado como sendo a soma dos coeficientes de absorção do gás puro (a_r) e do negro de fumo puro (a_s). O coeficiente de absorção do negro de fumo, por sua vez, pode ser calculado conforme proposto por Sazhin (1994), bem como por Widmann (2003), respectivamente:

$$a_s = B \rho_s f_v [1 + C_1(T - 2000)], \quad (3.19)$$

$$a_s = 2370T f_v, \quad (3.20)$$

com $B=1232,4 \text{ m}^2/(\text{kg})$, $C_1 = 4,8 \times 10^{-4} \text{ 1}/(\text{K})$, ρ_s e f_v sendo a massa específica e a fração volumétrica do negro de fumo, respectivamente.

Para o segundo caso, o fluxo de calor devido à radiação das partículas de negro de fumo adicionado no termo fonte da Equação (3.4) pode ser calculado através do emprego

dos modelos de radiação propostos por Sazhin (1994), Widmann (2003) e Liu et al. (2003). Para os dois primeiros modelos, o fluxo de calor é descrito por:

$$-\nabla \cdot \mathbf{q}_{r,\text{negro de fumo}} = \sigma a_s (T^4 - T_\infty^4), \quad (3.21)$$

em que, novamente, σ é a constante de Stefan-Boltzmann, T_∞ é a temperatura ambiente radiativa (definida como 300 K) e a_s é obtido com as Equações (3.19) e (3.20). Para o modelo proposto por Liu et al. (2003), o fluxo de calor devido à radiação das partículas de negro de fumo é calculado de acordo com:

$$-\nabla \cdot \mathbf{q}_{r,\text{negro de fumo}} = C_2 f_v T^5, \quad (3.22)$$

com $C_2 = 3,3337 \times 10^{-4} \text{ W}/(\text{K}^5 \text{ m}^3)$.

Neste trabalho, o efeito da radiação das partículas de negro de fumo é avaliado, a título de comparação, tanto pelo cálculo do coeficiente de absorção efetivo quanto pela determinação do fluxo de calor por radiação.

3.4.2 Turbulência

Com a aplicação do procedimento de média nas equações de Navier-Stokes (empregadas nas equações Eulerianas da fase gasosa), termos adicionais de fluxo de quantidade de movimento, calor e massa são gerados devido à flutuação da turbulência, e esses termos, ditos fluxos de Reynolds, necessitam ser representados por equações de fechamento. A partir da hipótese da viscosidade turbulenta, o tensor de Reynolds, o qual representa o fluxo adicional de quantidade de movimento, pode ser linearmente relacionado com o tensor taxa de deformação. Desse modo, a viscosidade efetiva pode ser expressa pela soma da viscosidade molecular (μ) e turbulenta (μ_t) do gás:

$$\mu_{ef} = \mu + \mu_t, \quad (3.23)$$

Assim os fluxos de Reynolds estão linearmente relacionados aos gradientes da média dos escalares, o que implica em:

$$\lambda_{ef} = \lambda + \frac{\mu_t}{Pr_t}, \quad (3.24)$$

e

$$D_{i,ef} = D_i + \frac{\mu_t}{Sc_t}, \quad (3.25)$$

em que D_i é a difusividade da espécie i na mistura, Pr_t e Sc_t são os números de Prandtl e Schmidt turbulentos, respectivamente. A viscosidade turbulenta é representada por um modelo $k - \omega$ SST (*Shear-Stress Transport*), com:

$$\mu_t = \alpha \rho \frac{k}{\omega}, \quad (3.26)$$

sendo k a energia cinética turbulenta, ω a taxa de dissipação específica da energia cinética turbulenta e α um fator de amortecimento para a transferência das tensões de cisalhamento turbulentas, calculado por:

$$\alpha = \left[\max \left(\frac{1}{a^*}, \frac{SF_1}{0,31\omega} \right) \right]^{-1}, \quad (3.27)$$

com

$$a^* = \left(\frac{0,144 + Re_t}{6 + Re_t} \right), \quad (3.28)$$

em que Re_t é o número de Reynolds turbulento, S é a magnitude da taxa de deformação,

$$S = \sqrt{2\mathbf{S}:\mathbf{S}}, \quad (3.29)$$

e F_1 é um parâmetro do modelo, definido como:

$$F_1 = \tanh \left\{ \left[\max \left(2 \frac{\sqrt{k}}{0,09\omega y}, \frac{500\mu}{\rho y^2 \omega} \right) \right]^2 \right\}, \quad (3.30)$$

sendo y a distância até a superfície mais próxima.

As equações de conservação para a energia cinética turbulenta e sua dissipação específica são dadas por:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho k) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} k) = \nabla \cdot (\Gamma_k \nabla k) + G_k - D_k, \quad (3.31)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \omega) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \omega) = \nabla \cdot (\Gamma_\omega \nabla \omega) + G_\omega - D_\omega + C_\omega, \quad (3.32)$$

em que G_k e G_ω representam a geração de energia cinética turbulenta, k , e da taxa de dissipação específica da energia cinética turbulenta, ω , devido aos gradientes de velocidade média, D_k e D_ω representam sua dissipação devido à turbulência e C_ω representa o termo de difusão cruzada, resultante da combinação dos modelos $k - \varepsilon$ e $k - \omega$ padrão para a geração do modelo $k - \omega$ SST. Os termos Γ_k e Γ_ω representam as difusividades de k e ω . Uma descrição detalhada do modelo $k - \omega$ SST é apresentada por Menter (1994) em seu trabalho.

3.4.3 Transferência entre Fases

A transferência de quantidade de movimento entre as duas fases é considerada apenas por ação da força de arraste, \mathbf{F}_D , que pode ser escrita como:

$$\mathbf{F}_D = \frac{18\mu}{\rho_d d_d^2} \frac{C_D Re_d}{24}, \quad (3.33)$$

sendo C_D o coeficiente de arraste. Para gotículas perfeitamente esféricas o coeficiente de arraste pode ser considerado como:

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{Re_d} + \frac{a_3}{Re_d^2}, \quad (3.34)$$

sendo a_1 , a_2 e a_3 constantes apresentadas por Morsi e Alexander (1972).

Para a transferência de calor entre as fases, são considerados os fluxos por convecção, q_∞ , e por vaporização, q_{vap} , os quais são dados por

$$q_\infty = h_\infty (T - T_d), \quad (3.35)$$

e

$$q_{vap} = h_{vap} M_d, \quad (3.36)$$

em que T_d representa a temperatura da gotícula, h_{vap} o calor latente de vaporização e h_∞ o coeficiente de transferência de calor por convecção, avaliado como uma função do número de Nusselt ($Nu = h_\infty d_d / \lambda$) através da correlação apresentada na Equação (3.12). Em regiões de baixa temperatura, a transferência de massa é governada pela Equação (3.9). Neste caso, o coeficiente de transferência de massa, k_c , é necessário. Empregando uma analogia entre transferências de massa e calor, pode-se avaliar k_c por uma equação equivalente à Equação (3.12) para transferência de massa, de tal forma que:

$$Sh = \frac{k_c d_d}{D_i} = 2,0 + 0,6 Re_d^{1/2} Sc^{1/3}, \quad (3.37)$$

em que Sh é o número de Sherwood e Sc é o número de Schmidt, definido por $Sc = \mu / \rho D_i$. A concentração mássica correspondente na superfície da gotícula é calculada pela lei de Raul,

$$C_{i,s} = M_{M,i} \frac{p_{sat,i}}{RT_d}, \quad (3.38)$$

sendo $M_{M,i}$ a massa molar da espécie i , $p_{sat,i}$ a pressão de vapor da espécie i na temperatura da gotícula e R a constante universal dos gases. A equação de Antoine é empregada para o cálculo da pressão de vapor. A concentração mássica no seio da fase gasosa, ρ_i , é definida como:

$$C_i = M_{M,i} X_i \frac{p}{RT}, \quad (3.39)$$

em que X_i é a fração molar da espécie i no seio da fase gasosa.

3.4.4 Cinética Química (Modelo de Interação Química-Turbulenta)

Foi considerado que a mistura limita a reação de combustão, desse modo é preciso considerar os efeitos da turbulência nas taxas de reação. Nesse contexto, Magnussen e Hjertager (1977) assumem que a taxa de combustão é determinada pela taxa de mistura das estruturas turbulentas dos reagentes em escala moleculares. Com base nisso, tais

autores desenvolveram o EDM (*Eddy Dissipation Model*). Contudo, esse modelo não inclui os mecanismos químicos detalhados e todas as reações têm a mesma taxa devida à turbulência, o que o torna aplicável apenas a reações globais. Para contornar essa limitação, Magnussen (1981) estendeu o EDM para o EDC (*Eddy Dissipation Concept*), assumindo que a reação ocorre em pequenas estruturas turbulentas (finas escalas), as quais se encontram nas mesmas dimensões das microescalas de Kolmogorov. De acordo com o autor, essas finas escalas são responsáveis pela dissipação da turbulência em forma de calor, o que permite assumir que os reagentes estão homogeneamente misturados no interior das mesmas. Quando a reação ocorre nas finas escalas, é necessário definir o volume destas e a taxa de transferência de massa com o fluido circundante, que pode ser representada como:

$$R_{i,fs} = \frac{\rho\gamma^*}{\tau^*(1-\gamma^{*3/2})} (Y_i^* - Y_i), \quad (3.40)$$

o que permite que o último termo da Equação (3.5) seja escrito como:

$$\sum_{r=1}^{nrx} R_{i,r} = R_{i,fs}. \quad (3.41)$$

Na Equação (3.40), τ^* e γ^* representam o tempo de residência e a fração mássica ocupada pela região da fina escala, respectivamente, e são dados pelas equações:

$$\tau^* = 0,41 \left(\frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2}, \quad (3.42)$$

$$\gamma^* = 4,6 \left(\frac{\nu\varepsilon}{k^2} \right)^{1/2}, \quad (3.43)$$

em que ν é a viscosidade cinemática, ε é a taxa de dissipação da energia cinética turbulenta, que é relacionada à taxa específica de dissipação por $\varepsilon = \omega k$, e Y_i^* é a fração mássica da espécie i na fina escala após o tempo de residência τ^* . As reações nas finas escalas são assumidas como ocorrendo à pressão constante, com condição inicial de espécies e temperatura local como as do escoamento. Desse modo, as reações são governadas por:

$$\frac{dY_i^*}{dt} = \sum_{r=1}^{nrx} f_{i,r} \left(A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT} \prod_{j=1}^{nrac} (Y_{j,r}^*)^{\alpha_{j,r}} \right); 0 < t \leq \tau^* \quad (3.44)$$

em que A_r é o fator pré-exponencial, β_r é o expoente de temperatura, E_r a energia de ativação da reação r , $\alpha_{j,r}$ é o expoente de taxa para a espécie j na reação r e $(Y_{j,r}^*)$ é a fração mássica da espécie j na reação r . Os sobrescritos nrx e $nrac$ são o número de reações e de reagentes, respectivamente.

3.4.5 Propriedades Físicas da Mistura

As propriedades físicas na mistura gasosa são dadas por:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{ne} Y_i \Phi_i, \quad (3.45)$$

em que Φ é uma propriedade física genérica, ne é o número de espécies na mistura e Φ_i representa a propriedade física da substância pura, que é calculada por funções de temperatura e pressão disponíveis no código de simulação (ANSYS, 2011).

3.5 MODELAGEM DA FASE SÓLIDA

A modelagem da fase sólida (nanopartículas) é realizada através da aplicação do modelo matemático semi-empírico que foi desenvolvido no presente estudo de acordo com o modelo proposto por Boulanger et al. (2007). A fim de se obter resultados preliminares do processo de formação de negro de fumo em reatores FSP, para posterior comparação com os resultados obtidos com o modelo desenvolvido, os modelos tradicionais que estão disponíveis no código CFD, *ANSYS Fluent 14.5.7*, são inicialmente testados, sendo estes:

- modelo de uma etapa de Khan e Greeves (1974);
- modelo de duas etapas de Tesner, Smegiriova e Knorre (1971);
- modelo de Moss-Brookes (1999).

O modelo de Khan e Greeves (1974) de uma etapa, prediz a taxa de formação de negro de fumo com base em uma taxa empírica simples. No modelo de duas etapas, a formação de núcleos radicais, com o negro de fumo sendo formado a partir desses núcleos, é avaliada. O modelo de Moss-Brookes, prediz a formação de negro de fumo para chamas de metano (e hidrocarbonetos maiores, se as modificações adequadas forem realizadas), através da solução de equações de transporte para concentração normalizada de núcleos radicais e fração mássica de negro de fumo (ANSYS, 2011).

No modelo de Khan e Greeves (1974) e no modelo de Tesner, Smegiriova e Knorre (1971), a hipótese de que a combustão do negro de fumo (e do núcleo das partículas) é governada pela taxa de combustão de Magnussen (MAGNUSSEN; HJERTAGER, 1977) é assumida, o que limita o emprego de tais modelos a escoamentos turbulentos. Em ambos os modelos, a química e a física do processo de formação do negro de fumo foram simplificadas, desse modo, esses modelos são modelos aproximados empiricamente. O modelo Moss-Brookes (BROOKES; MOSS, 1999) apresenta menos empirismo e, teoricamente, deve fornecer precisão superior aos outros dois modelos (ANSYS, 2011).

Vale ressaltar, ainda, que tais modelos requerem que um valor fixo para o diâmetro das partículas de negro de fumo seja assumido. Sendo assim, o diferencial do modelo desenvolvido é justamente o fato deste ser capaz de calcular o diâmetro médio das partículas formadas no reator. A descrição desses modelos empregados para realizar a modelagem da fase sólida é feita a seguir.

3.5.1 Modelo de Uma Etapa

No modelo de uma etapa, desenvolvido por Khan e Greeves (1974), uma única equação de transporte para a fração mássica de negro de fumo é resolvida:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{soot}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{soot}) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_{soot}} \nabla Y_{soot} \right) + R_{soot}, \quad (3.46)$$

em que Y_{soot} é a fração mássica do negro de fumo, μ_t é a viscosidade turbulenta, Pr_{soot} é o número de Prandtl turbulento para o transporte de negro de fumo e R_{soot} é a taxa líquida de formação de negro de fumo. R_{soot} é a diferença entre as taxas de formação e oxidação, uma vez que a formação devido a nucleação e a oxidação ocorrem simultaneamente dentro da chama:

$$R_{soot} = R_{soot,form} - R_{soot,oxid}. \quad (3.47)$$

A taxa de formação de negro de fumo é dada por uma expressão empírica simples:

$$R_{soot,form} = C_s p_{fuel} \phi^r e^{-E_A/RT}, \quad (3.48)$$

sendo C_s a constante de formação de negro de fumo, p_{fuel} a pressão parcial do combustível, ϕ a razão de equivalência dada por:

$$\phi = \frac{\text{relação de combustível para oxidante}}{\text{relação estequiométrica de combustível para oxidante}}, \quad (3.49)$$

r o expoente da razão de equivalência e E_A/R a temperatura de ativação (ANSYS, 2011).

A taxa de oxidação de negro de fumo é expressa como sendo o mínimo entre duas taxas, R_1 e R_2 (MAGNUSSEN; HJERTAGER, 1977):

$$R_{soot,oxid} = \min [R_1, R_2], \quad (3.50)$$

na qual R_1 e R_2 são dadas, respectivamente, por:

$$R_1 = A \rho Y_{soot} \frac{\varepsilon}{k}, \quad (3.51)$$

$$R_2 = A \rho \left(\frac{Y_{ox}}{\nu_{soot}} \right) \left(\frac{Y_{soot} \nu_{soot}}{Y_{soot} \nu_{soot} + Y_{fuel} \nu_{fuel}} \right) \frac{\varepsilon}{k}, \quad (3.52)$$

em que A é a constante de Magnussen, a qual depende da estrutura da chama e da taxa de reação entre o combustível e o oxidante, ρ é a massa específica local, Y_{ox} e Y_{fuel} são as frações mássicas do oxidante e do combustível, respectivamente, e ν_{soot} e ν_{fuel} são as massas estequiométricas³ para o negro de fumo e o combustível, respectivamente (ANSYS, 2011).

³O cálculo das massas estequiométricas para o negro de fumo e o combustível, empregadas em todos os casos numéricos do presente trabalho, é ilustrado no Apêndice A.

Se a concentração local de oxigênio for muito alta em comparação com a concentração de negro de fumo, R_1 é aplicada para calcular a taxa de oxidação. Se a quantidade de oxigênio não for alta o suficiente para fornecer uma combustão completa, sua quantidade limita a combustão de negro de fumo, pois o negro de fumo compete com o combustível não queimado pelas moléculas de oxigênio, o que é levado em conta pela expressão de R_2 (MAGNUSSEN; HJERTAGER, 1977). Os valores das constantes⁴ do modelo de uma etapa são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Valores dos parâmetros do modelo de uma etapa.

Parâmetro	Valor
Constante de Formação do Negro de Fumo (C_s) [kg/(N m s)]	1,5
Expoente da Razão de Equivalência (r)	3
Razão de Equivalência Mínima (ϕ_{min})	1,67
Razão de Equivalência Máxima (ϕ_{max})	3
Temperatura de Ativação (E_A/R) [K]	2000
Constante de Magnussen (A)	4

FONTE: Khan e Greeves (1974), ANSYS (2011).

3.5.2 Modelo de Duas Etapas

No modelo de duas etapas, introduzido por Tesner, Smegiriova e Knorre (1971), uma equação de transporte de espécies para núcleos radicais, os quais são considerados as espécies que iniciam o crescimento das partículas de negro de fumo, é resolvida adicionalmente. Desse modo, equações de transporte para duas grandezas escalares são resolvidas: a fração mássica de negro de fumo (Equação 3.46) e a concentração de núcleos radicais normalizada, que é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho b_{nuc}^*) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} b_{nuc}^*) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_{nuc}} \nabla b_{nuc}^* \right) + R_{nuc}^* \quad (3.53)$$

em que b_{nuc}^* é a concentração numérica normalizada de núcleos radicais por unidade de massa, Pr_{nuc} é o número de Prandtl turbulento para o transporte de núcleos e R_{nuc}^* é a taxa líquida de geração de núcleos normalizada. R_{soot} é calculada da mesma forma que no modelo de uma etapa e a taxa de oxidação ($R_{soot,oxid}$) permanece igual, sendo obtida pelas Equações (3.50)–(3.52). No entanto, a taxa de formação de negro de fumo ($R_{soot,form}$) depende agora da formação dos núcleos radicais e é dada por:

$$R_{soot,form} = m_p (\alpha_s - \beta N) n, \quad (3.54)$$

⁴As constantes padrões para o modelo de uma etapa são válidas para uma ampla variedade de hidrocarbonetos combustíveis (ANSYS, 2011).

em que m_p é a massa média de partículas de negro de fumo, N e n são as concentrações das partículas de negro de fumo e do núcleo radical, respectivamente, e α_s e β são constantes empíricas do modelo. A geração de partículas de negro de fumo, expressa pelo primeiro termo somado ao lado direito da Equação (3.54), ocorre espontaneamente através de núcleos radicais formando uma partícula de negro de fumo. O segundo termo representa a perda de massa de negro de fumo, que ocorre devido à reação de moléculas de carbono (negro de fumo) com núcleos radicais para outras espécies (ANSYS, 2011; TESNER; SMEGIRIOVA; KNORRE, 1971).

A taxa líquida de geração de núcleos (R_{nuc}^*) é dada pela diferença entre as taxas de formação e oxidação de núcleos

$$R_{nuc}^* = R_{nuc,form}^* - R_{nuc,oxid}^*, \quad (3.55)$$

A taxa de formação de núcleos ($R_{nuc,form}^*$) depende de um processo espontâneo de formação e ramificação, o qual é descrito por:

$$R_{nuc,form}^* = \eta_0 + (f - g)n^* - g_0Nn^*, \quad (3.56)$$

em que n^* é a concentração numérica normalizada de núcleos radicais por unidade de volume, $(f - g)$ é uma constante empírica responsável pela reação de ramificação em cadeia, g_0 é o coeficiente de terminação linear das partículas de negro de fumo e η_0 é a formação espontânea de núcleos radicais e é dada por:

$$\eta_0 = a_0^* c_{fuel} e^{-E_A/RT}, \quad (3.57)$$

onde $a_0^* = a_0/10^{15}$ em que a_0 é o fator pré-exponencial (ANSYS, 2011).

O termo de ramificação $(f - g)n^*$ é incluído somente quando a taxa cinética (η_0) é maior do que a taxa de formação limite, que por padrão do *Fluent* é equivalente a 10^{15} partículas/(m³s). A formação de núcleos radicais a partir de núcleos já formados através da ramificação em cadeia (o que aumenta a sua concentração numérica) é dada pelo termo fn^* . O termo gn^* leva em consideração a perda de núcleos radicais através da ramificação em cadeia com outras espécies. Se o núcleo radical colide com uma partícula de negro de fumo, ele coagula com a partícula, o que é representado pelo termo g_0Nn^* como uma perda de núcleos radicais (TESNER; SMEGIRIOVA; KNORRE, 1971).

A taxa de oxidação de núcleos é assumida como sendo proporcional a taxa de oxidação de negro de fumo:

$$R_{nuc,oxid}^* = R_{soot,oxid} \frac{b_{nuc}^*}{Y_{soot}}, \quad (3.58)$$

em que a taxa de oxidação de negro de fumo é dada pelas Equações (3.50)–(3.52). Os valores das constantes do modelo de duas etapas são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros do modelo de duas etapas.

Parâmetro	Valor
Taxa de Formação Limite [partículas×10 ¹⁵ /(m ³ s)]	10 ⁻¹⁰
Coefficiente de Ramificação e Terminação dos Núcleos ($f - g$) [1/(s)]	100
Coefficiente de Terminação Linear dos Núcleos no Negro de Fumo (g_0) [m ³ /(s partículas)]	10 ⁻¹⁵
Constante Pré-Exponencial da Formação de Núcleos (a_0) [partículas×10 ¹⁵ /(kg s)]	2,32 × 10 ¹⁷
Temperatura de Ativação para a Taxa de Formação dos Núcleos (E_A/R) [K]	90000
α_s [1/(s)]	100000
β [m ³ /(s partículas)]	8 × 10 ⁻¹⁴
Constante de Magnussen (A)	4

FONTE: Tesner, Smegiriova e Knorre (1971), ANSYS (2011).

3.5.3 Modelo de Moss-Brookes

O modelo de Moss-Brookes (BROOKES; MOSS, 1999) resolve uma equação instantânea para a taxa de produção de núcleos radicais e para a concentração mássica de negro de fumo. Essas equações são implementadas como termos fonte nas equações de transporte da fração mássica de negro de fumo, Equação (3.46), e da concentração numérica de núcleos radicais normalizada, Equação (3.53), e são dadas, respectivamente por:

$$R_{soot} = R_{soot,nucleação} + R_{soot,crescimento\ superficial} - R_{soot,oxidação}, \quad (3.59)$$

$$R_{nuc}^* = R_{nuc,nucleação}^* - R_{nuc,coagulação}^* \quad (3.60)$$

As taxas de nucleação, crescimento superficial e oxidação consideradas na Equação (3.59) são dadas, respectivamente, por:

$$R_{soot,nucleação} = C_\alpha M_P \left(\frac{X_{prec} P}{RT} \right)^l e^{-T_\alpha/T}, \quad (3.61)$$

$$R_{soot,crescimento\ superficial} = C_\gamma \left(\frac{X_{sgs} P}{RT} \right)^{m_b} e^{-T_\alpha/T} \left[(\pi N)^{1/3} \left(\frac{6M}{\rho_s} \right)^{2/3} \right]^{n_b}, \quad (3.62)$$

$$R_{soot,oxidação} = C_{oxid} C_{\omega s} \eta_{coli} \left(\frac{X_{OH} P}{RT} \right) \sqrt{T} (\pi N)^{1/3} \left(\frac{6M}{\rho_s} \right)^{2/3}, \quad (3.63)$$

em que C_γ , C_{oxid} , $C_{\omega s}$, m_b e n_b são constantes do modelo⁵, M_P é a massa do núcleo de negro de fumo, considerada como sendo constituída por 12 átomos de carbono e, X_{sgs} é a

⁵O processo de determinação dos expoentes l , m_b e n_b é explicado em detalhes por Brookes e Moss (1999).

fração molar das espécies que participam do crescimento de superfície, T_γ é a temperatura de ativação da taxa de crescimento de superfície, η_{coli} é uma constante que corresponde a eficiência de colisão e X_{OH} é a fração molar de moléculas do radical hidroxila. O modelo de Moss-Brookes assume que o radical hidroxila é o agente oxidante dominante nas chamas de difusão e que a taxa de oxidação específica da superfície do negro de fumo pelo radical pode ser formulada de acordo com o modelo proposto por Fenimore e Jones (1967) (ANSYS, 2011).

As taxas de nucleação e coagulação consideradas na Equação (3.60) são dadas, respectivamente, por:

$$R_{\text{nuc,nucleação}}^* = C_\alpha N_A \left(\frac{X_{\text{prec}} P}{RT} \right)^l e^{-T_\alpha/T}, \quad (3.64)$$

$$R_{\text{nuc,coagulação}}^* = C_\beta \left(\frac{24RT}{\rho_s N_A} \right)^{1/2} d_p^{1/2} N^2, \quad (3.65)$$

em que, C_α , C_β e l são constantes do modelo, N_A é o número de Avogadro, X_{prec} é a fração molar do precursor⁶ de negro de fumo, P é a pressão absoluta, R a constante dos gases ideal, T_α representa a temperatura de ativação para a reação de nucleação e d_p é o diâmetro médio da partícula de negro de fumo (BROOKES; MOSS, 1999). O termo de coagulação considera a perda de partículas de negro de fumo devido a frequência de colisão entre as partículas monodispersas e esféricas, sendo que a frequência de colisão é governada pelo caminho livre médio do gás circundante (ANSYS, 2011). Os valores das constantes do modelo de Moss-Brookes são dados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores dos parâmetros do modelo de Moss-Brookes.

Parâmetro	Valor
Constante para a Taxa de Nucleação do Negro de Fumo (C_α) [1/(s)]	54
Constante para Taxa de Coagulação (C_β)	1,0
Fator de Escala da Taxa de Crescimento Superficial (C_γ) [(kg m)/(s kmol)]	11700
Temperatura de Ativação (T_α) [K]	21000
Constante de Oxidação ($C_{\omega s}$) [(kg m)/(s K ^{1/2} kmol)]	105,8125
Parâmetro de Eficiência Colisional (η_{coli})	0,04
Parâmetro de Escala da Taxa de Oxidação (C_{oxi})	0,0015

FONTE: Brookes e Moss (1999), ANSYS (2011).

⁶Os valores padrões no modelo de Moss-Brookes consideram o acetileno como o precursor do negro de fumo, uma vez que o acetileno é obtido através da pirólise de muitos combustíveis de hidrocarbonetos (ANSYS, 2011).

3.5.4 Modelo Desenvolvido

Para avaliar a formação de negro de fumo, um modelo matemático que leva em consideração a nucleação, coagulação, crescimento superficial e oxidação das nanopartículas, foi desenvolvido e implementado no código comercial de CFD *ANSYS Fluent* via funções definidas pelo usuário (*User-Defined Function* – UDF). O modelo desenvolvido é baseado no modelo proposto por Boulanger et al. (2007) que, por sua vez, baseou seu trabalho no modelo de duas etapas, descrito anteriormente. O interesse está em complementar o modelo de duas etapas pela adição de um termo que considera o processo de crescimento de superfície das partículas de negro de fumo, que irá ajudar a estabelecer uma ligação explícita entre a concentração de combustível e o crescimento da massa do negro de fumo⁷. Além disso, uma equação de transporte adicional para a concentração numérica de negro de fumo (N) é resolvida, com o intuito de calcular o diâmetro médio das partículas em cada célula do domínio computacional (BOULANGER et al., 2007).

O modelo matemático semi-empírico utilizado no presente trabalho foi proposto e desenvolvido por Boulanger et al. (2007) com o intuito de avaliar a formação de fuligem resultante do processo de combustão dos motores à diesel. Os autores empregaram diesel como combustível e negligenciaram o efeito da radiação das partículas. Assim, a principal adaptação realizada neste estudo frente ao trabalho dos autores é o emprego do modelo para avaliar a formação de negro de fumo (carbono nanoestruturado) em reatores FSP utilizando p-xileno líquido como combustível. Além disso, o efeito da radiação das partículas de negro de fumo é levado em consideração no presente trabalho. Outra modificação realizada é o emprego do modelo de oxidação para as partículas de negro de fumo de Nagle e Strickland-Constable (1962), no trabalho proposto por Boulanger et al. (2007), os autores empregaram, além deste modelo, o modelo de Fenimore e Jones (1967) e uma relação proposta por Bradley et al. (1985).

Os processos químicos e físicos responsáveis pela formação das partículas de negro de fumo considerados durante o desenvolvimento do modelo são ilustrados na Figura 7. Em suma, considera-se que a pirólise leva a formação dos núcleos radicais a partir da decomposição do hidrocarboneto combustível. Esses radicais podem se ligar através de ramificações em cadeia, fazendo com que sua concentração numérica aumente e, podem também ser destruídos quando se ligam as partículas de negro de fumo, o que provoca a redução da sua concentração numérica. Desse modo, de acordo com o mecanismo HACA descrito na Seção 2.1.5.1, os radicais são responsáveis pela formação das primeiras partículas sólidas de negro de fumo. Após a formação das primeiras partículas, o crescimento do negro de fumo é controlado pelas reações de superfície (crescimento superficial e oxidação) e coagulação (BOULANGER et al., 2007).

⁷Embora no modelo de Moss-Brookes exista um termo que considera o crescimento superficial das partículas, este modelo é limitado a aplicações em chamas laminares.

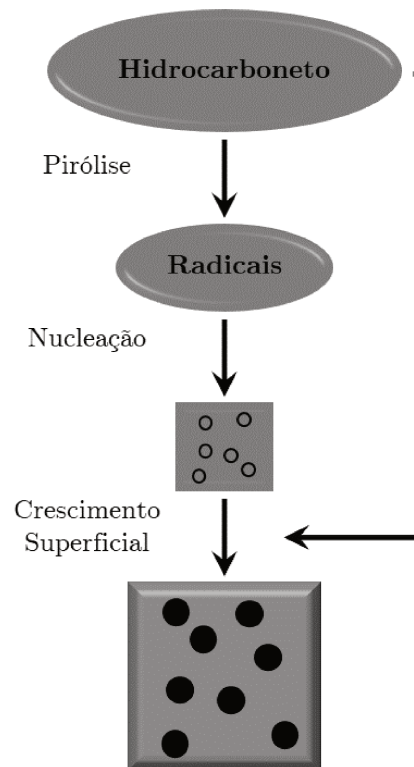


Figura 7 – Processos químicos e físicos considerados para a formação das nanopartículas de negro de fumo durante o desenvolvimento do modelo semi-empírico.

FONTE: Traduzido e adaptado de Boulanger et al. (2007).

Os processos descritos anteriormente são representados por termos específicos contidos nas equações de transporte do modelo desenvolvido. O modelo é constituído por equações de transporte para: a fração mássica de negro de fumo (Y_{soot}) (Equação 3.46); a concentração normalizada de núcleos radicais (n^*) (Equação 3.53); e a concentração numérica de negro de fumo (N). Desse modo, tem-se um modelo de três equações. A taxa de formação de núcleos radicais permanece igual à do modelo de duas etapas (Equação 3.56) e taxa de oxidação de núcleos (Equação 3.58) é modificada pela multiplicação de um fator sensível a temperatura (BOULANGER et al., 2007):

$$f_T = \left[1 - e^{\left(-\frac{T}{1800}\right)} \right], \quad (3.66)$$

Desse modo, o termo fonte da equação de transporte da concentração de núcleos radicais (Equação 3.53) é dado por:

$$R_{nuc}^* = \frac{d(\rho n^*)}{dt} = \eta_0 + (f - g) n^* - g_0 n^* N - S'_{oxid}, \quad (3.67)$$

em que S'_{oxid} é o resultado da multiplicação da Equação (3.58) pelo termo da Equação (3.66).

A seguinte equação é fornecida para o termo fonte da equação de transporte da fração mássica de negro de fumo:

$$\frac{d(\rho Y_{soot})}{dt} = K_{G,nuc} c_{fuel} N + c_a \alpha n - A_s N S_{ox}, \quad (3.68)$$

sendo que, N é a concentração numérica da partícula de negro de fumo, n é a concentração numérica dos núcleos radicais, c_{fuel} é a concentração das moléculas do combustível, c_a é a massa inicial da partícula de negro de fumo, A_s é a área superficial da partícula de negro de fumo local e S_{ox} é o termo que considera a combustão de partícula de negro de fumo por oxigênio. O primeiro termo⁸ do lado direito da equação considera a adição de massa de negro de fumo a partir do crescimento de superfície de uma partícula por colisão de uma partícula e uma molécula de combustível em que $K_{G,nuc}$ é derivada da teoria cinética e descreve a frequência de colisão ente as espécies mencionadas:

$$K_{G,nuc} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{fuel}}} \frac{\pi D_0^2}{4} M_C m_C, \quad (3.69)$$

sendo, M_{fuel} e M_C os pesos molares do combustível e do carbono, respectivamente, D_0 o diâmetro da partícula inicial de negro de fumo, o qual é considerado como sendo igual 1 nm e m_C o número de átomos de carbono da molécula de hidrocarboneto. O segundo termo do lado direito da Equação (3.68) descreve a formação espontânea de uma partícula de negro de fumo inicial através de núcleos radicais de acordo com o modelo de duas etapas. Esta etapa é explicada pelo efeito do mecanismo HACA, descrito na Seção 2.1.5.1 (BOULANGER et al., 2007).

A oxidação do negro de fumo é calculada como a oxidação de massa de carbono por segundo e metro quadrado de acordo com o modelo de Nagle e Strickland-Constable (1962). Esse termo é multiplicado pela área total da superfície de negro de fumo, como mostrado na Equação (3.68), em uma célula para obter a massa de carbono queimada por segundo dentro da célula considerada:

$$S_{ox} = 1,2 \cdot 10^2 \left(\frac{k_A p_{O_2} X}{1 + k_Z p_{O_2}} + k_B p_{O_2} (1 - X) \right), \quad (3.70)$$

em que p_{O_2} é a pressão parcial local do oxigênio e k_A , k_B , k_Z e k_T são termos de Arrhenius obtidos experimentalmente. Neste modelo, assume-se que a queima de carbono consiste em um sítio mais reativo e um sítio menos reativo. X e $(1 - X)$ são as frações de sítios ativos e menos reativos, respectivamente (NAGLE; STRICKLAND-CONSTABLE, 1962):

$$X = \frac{1}{1 + \frac{k_T}{k_B} p}, \quad (3.71)$$

⁸Termo que relaciona diretamente o crescimento da massa de negro de fumo com a concentração do combustível.

em que p é a pressão absoluta local. O termo fonte da concentração numérica das partículas de negro de fumo é calculado da seguinte maneira:

$$\frac{d(\rho N)}{dt} = \alpha_s n^* - \beta n^* N - K_C \sqrt{T} \left(\frac{\rho Y_{soot}}{\rho_s} \right)^{\frac{1}{6}} N^{\frac{11}{6}}, \quad (3.72)$$

em que K_C corresponde ao coeficiente de coagulação. Os dois primeiros termos do lado direito da Equação (3.72) explicam, de acordo com a Equação (3.54), a formação espontânea de uma partícula de negro de fumo inicial a partir de núcleos radicais e a terminação de uma partícula de negro de fumo formada devido à reação com núcleos radicais a espécies químicas maiores. Adicionalmente, um termo que considera a coagulação de duas partículas é introduzido, o que reduz a concentração do número de partícula de negro de fumo de acordo com Fusco, Knox-Kelecy e Foster (1994).

Os valores das constantes do modelo desenvolvido estão agrupados na Tabela 9. Os valores dos parâmetros referentes ao modelo de duas etapas, os quais já foram detalhados na Seção 3.5.2, foram mantidos conforme descrito na Tabela 7. O valor do diâmetro inicial da partícula do negro de fumo foi utilizado conforme sugerido por Boulanger et al. (2007), os termos de Arrhenius obtidos experimentalmente por Nagle e Strickland-Constable (1962) foram empregados e o coeficiente de coagulação foi obtido a partir do trabalho de Fusco, Knox-Kelecy e Foster (1994).

Tabela 9 – Valores dos parâmetros do modelo desenvolvido.

Parâmetro	Valor
Peso Molar do Combustível (M_{fuel}) [kg/(kmol)]	106,165
Peso Molar do Carbono (M_C) [kg/(kmol)]	12
Diâmetro da Partícula Inicial do Negro de Fumo (D_0) [m]	$1,0 \times 10^{-9}$
Número de Átomos de Carbono na Molécula do Combustível (m_C)	8
Parâmetro da Reação de Oxidação do Oxigênio (k_A) [kmol/(m ² s Pa)]	$1,973847 \times 10^{-3}$
Parâmetro da Reação de Oxidação do Oxigênio (k_B) [kmol/(m ² s Pa)]	$4,4 \times 10^{-7}$
Parâmetro da Reação de Oxidação do Oxigênio (k_Z) [1/(Pa)]	$2,10215 \times 10^{-4}$
Parâmetro da Reação de Oxidação do Oxigênio (k_T) [kmol/(m ² s)]	$1,51 \times 10^6$
Coeficiente de Coagulação (K_C) [(m ^{2,5})/(K ^{0,5} s)]	$1,05 \times 10^{-12}$

FONTE: Boulanger et al. (2007), Nagle e Strickland-Constable (1962), Fusco, Knox-Kelecy e Foster (1994).

3.6 FECHAMENTO DO CAPÍTULO 3

As equações de conservação para o escoamento multifásico gás-líquido-sólido, sob um referencial Euleriano-Lagrangiano-Euleriano, que ocorre dentro do reator FSP, bem como as hipóteses fundamentais e simplificadoras, foram descritas no Capítulo 3. Além disso, as equações para fechamento do modelo matemático referentes aos fenômenos de turbulência, radiação, cinética química e interação entre as fases também foram detalhadas. Os modelos empregados para avaliar a formação das nanopartículas de negro de fumo (fase sólida) durante o processo de pirólise em *spray* flamejante, estão sintetizados na Tabela 10 e os termos fontes das equações de transporte de tais modelos encontram-se dispostos na Tabela 11.

Como foi demonstrado no Capítulo 3, o modelo matemático é constituído por equações diferenciais parciais (EDP's) e equações diferenciais ordinárias (EDO's), e o mesmo não possui solução analítica. Dessa forma, é preciso empregar métodos numéricos, a fim de se resolver o modelo proposto neste capítulo. No Capítulo 4 esses métodos numéricos são apresentados, bem como maiores detalhes referentes a resolução do modelo matemático.

Tabela 10 – Síntese das equações de transporte referentes a modelagem matemática da fase sólida.

Modelo	Equação
Modelo de Uma Etapa de Khan e Greeves (1974)	$\frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_{soot}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{soot}) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_{soot}} \nabla Y_{soot} \right) + R_{soot}$
Modelo de Duas Etapas de Tesner, Smegiriova e Knorre (1971)	$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_{soot}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{soot}) &= \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_{soot}} \nabla Y_{soot} \right) + R_{soot} \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho b_{nuc}^*) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} b_{nuc}^*) &= \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_{nuc}} \nabla b_{nuc}^* \right) + R_{nuc}^* \end{aligned}$
Modelo de Moss-Brookes (1999)	$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_{soot}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{soot}) &= \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_{soot}} \nabla Y_{soot} \right) + R_{soot} \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho b_{nuc}^*) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} b_{nuc}^*) &= \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_{nuc}} \nabla b_{nuc}^* \right) + R_{nuc}^* \end{aligned}$
Modelo Desenvolvido	$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho Y_{soot}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{soot}) &= \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_{soot}} \nabla Y_{soot} \right) + R_{soot} \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho b_{nuc}^*) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} b_{nuc}^*) &= \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_{nuc}} \nabla b_{nuc}^* \right) + R_{nuc}^* \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho N) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} N) &= \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{Pr_{soot}} \nabla N \right) + R_N \end{aligned}$

Tabela 11 – Síntese dos termos fontes das equações de transporte referentes a modelagem matemática da fase sólida.

Modelo	Equação
Modelo de Uma Etapa de Khan e Greeves (1974)	$R_{soot} = C_s p_{fuel} \phi^r e^{-E_a/RT} - \min [R_1, R_2]$
Modelo de Duas Etapas de Tesner, Smegiriova e Knorre (1971)	$R_{soot} = m_p (\alpha_s - \beta N) n - \min [R_1, R_2]$ $R_{nuc}^* = \eta_0 + (f - g) n^* - g_0 N n^* - \frac{I_{nuc}^*}{Y_{soot}^*} \min [R_1, R_2]$
Modelo de Moss-Brookes (1999)	$R_{soot} = C_\alpha M_P \left(\frac{X_{prec} P}{RT} \right)^l e^{-T_o/T} +$ $C_\gamma \left(\frac{X_{sgs} P}{RT} \right)^{mb} e^{-T_o/T} \left[(\pi N)^{1/3} \left(\frac{6M}{\rho_s} \right)^{2/3} \right]^n -$ $C_{oxid} C_{\omega s} \eta_{coli} \left(\frac{X_{OH} P}{RT} \right) \sqrt{T} (\pi N)^{1/3} \left(\frac{6M}{\rho_s} \right)^{2/3}$ $R_{nuc}^* = C_\alpha N_A \left(\frac{X_{prec} P}{RT} \right)^l e^{-T_o/T} - C_\beta \left(\frac{24RT}{\rho_s N_A} \right)^{1/2} d_p^{1/2} N^2$
Modelo Desenvolvido	$R_{soot} = K_{G,nuc} c_{fuel} N + c_a \alpha n - A_S N S_{ox}$ $R_{nuc}^* = \eta_0 + (f - g) n^* - g_0 n^* N - S'_{oxid}$ $R_N = \alpha_s n^* - \beta n^* N - K_C \sqrt{T} \left(\frac{\rho Y_{soot}}{\rho_s} \right)^{\frac{1}{6}} N^{\frac{11}{6}}$

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e os métodos empregados durante o desenvolvimento do presente trabalho são abordados neste capítulo. Para tanto, os materiais utilizados nos estudos numéricos propostos são primeiramente apresentados. Na sequência, os estudos numéricos são descritos em detalhes, bem como as condições operacionais utilizadas. Por fim, as etapas da metodologia empregada nas simulações, as quais consistem na definição das configurações gerais do problema, das propriedades das espécies químicas envolvidas e na descrição das etapas empregadas para a simulação das chamas e para a implementação das sub-rotinas são descritas.

4.1 EQUIPAMENTOS E *SOFTWARES*

Os materiais utilizados no presente trabalho incluem os equipamentos e *softwares* que se encontram disponíveis no Laboratório de Pesquisa em Processos Químicos e Gestão Empresarial (LPQGe), vinculado ao Departamento de Engenharia de Processos (DEPro) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) pertencente à UNICAMP. O aparato computacional empregado para a realização das simulações numéricas é constituído por um *cluster* computacional com 488 unidades de processamento em *sockets* Intel Xeon E5-2680v4 de 2.4-GHz, com 35 MB cachê, 9.6 GT/s, instalados em 16 nós computacionais, 2,24 TB de memória RAM total e 80,48 TB de armazenamento total equipado com licenças acadêmicas para os *softwares* comerciais de CFD fornecidos pela ANSYS®.

Os *softwares* *DesignModeler*, *ICEM*, *Fluent* e *CFD-Post* disponíveis na versão 14.5.7 da ANSYS foram empregados para realizar a criação da geometria e malha numérica, para resolver as equações da modelagem e para tratar os dados obtidos, respectivamente, conforme discutido em mais detalhes a seguir. Além disso, para realizar a análise dos dados estatísticos pertinentes ao estudo, o *software* livre *GNU Octave* 4.2.2 também foi empregado.

4.2 ESTUDOS NUMÉRICOS

Antes de descrever a metodologia empregada no presente estudo faz-se necessário elucidar, primeiramente, os estudos e casos numéricos que foram realizados. Os estudos numéricos envolvendo o processo FSP consistem na avaliação da formação das nanopartículas de negro de fumo no interior do reator. Desse modo, o primeiro passo para dar início a tais estudos foi caracterizado pela modelagem da chama gerada pela combustão do *spray* de p-xileno líquido puro, a qual é empregada como condição inicial na subsequente aplicação dos modelos de formação de negro de fumo. Em seguida, foi realizada a verificação da implementação das UDF's (sub-rotinas). Para tanto, o modelo de duas etapas, proposto por Tesner, Smegiriova e Knorre (1971), foi avaliado, comparando-se os resultados obtidos com a implementação de tal modelo via UDF com os resultados obtidos ao se empregar o modelo que já está disponível no *Fluent*. Na sequência, os modelos tradicionais de formação de negro de fumo que já estão disponíveis no *software ANSYS Fluent 14.5.7* foram testados, a fim de se obter resultados preliminares para posterior comparação com o modelo desenvolvido. O modelo desenvolvido foi implementado no *software* e os resultados obtidos com as simulações numéricas foram comparados.

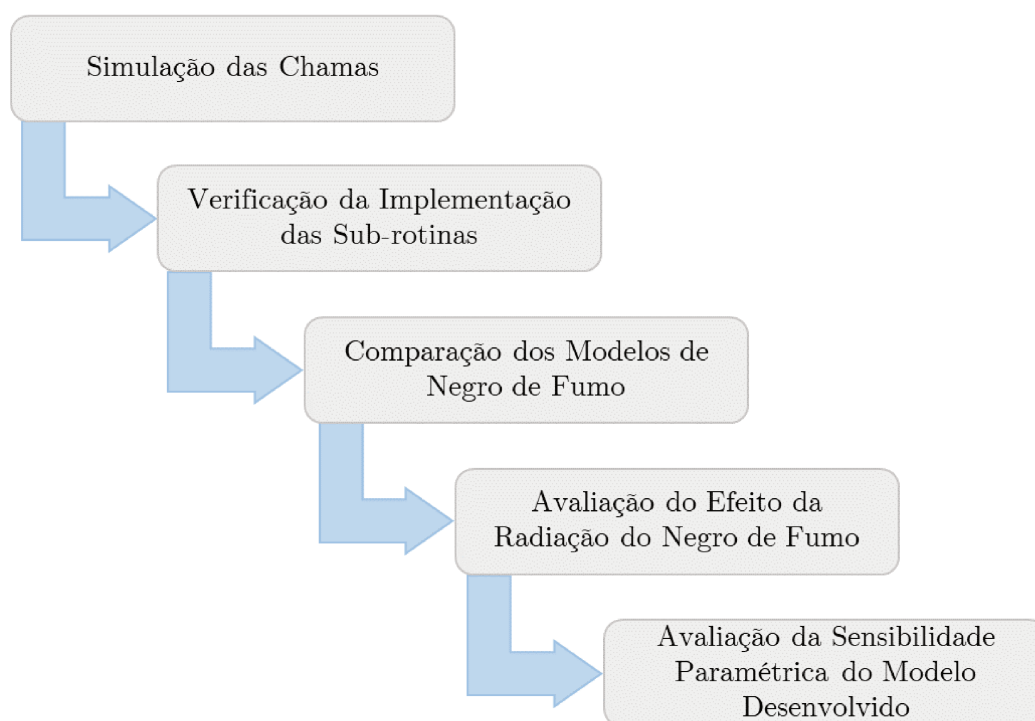


Figura 8 – Sequência dos estudos numéricos realizados no presente trabalho.

Conforme já mencionado, o efeito da radiação das nanopartículas de negro de fumo deve ser considerado durante a modelagem do processo de formação dessas partículas. A próxima etapa do presente trabalho consistiu, então, na avaliação desse efeito, através do

emprego de diferentes modelos de radiação para o negro de fumo que estão disponíveis na literatura. A implementação dos modelos de radiação foi realizada, como descrito no Capítulo 3, através de dois métodos: (i) via cálculo do coeficiente de absorção efetivo e (ii) via cálculo do fluxo de radiação. Por fim, estudos referentes a sensibilidade paramétrica do modelo desenvolvido foram realizados. Para tanto, as vazões de ar de revestimento e de p-xileno e, conseqüentemente, a razão de equivalência (ϕ), foram alteradas. A sequência dos estudos numéricos descritos anteriormente é ilustrada na Figura 8.

Para realizar os estudos numéricos propostos, 8 chamas de p-xileno puro foram modeladas, nas quais algumas condições operacionais foram modificadas, conforme descrito na Tabela 12. A chama 3 foi empregada como chama padrão em todos os estudos numéricos referentes à verificação da implementação das sub-rotinas, comparação dos modelos de negro de fumo e avaliação do efeito da radiação das partículas de negro de fumo, os quais resultaram em um total de 11 casos. Na Tabela 13, são descritos os 2 casos numéricos simulados para realizar a verificação da implementação das sub-rotinas, em que no Caso 1, o modelo de duas etapas foi implementado via UDF. Na Tabela 14, os casos referentes a comparação dos modelos de formação de negro de fumo são descritos. Vale ressaltar que, para esses casos, o modelo de radiação do negro de fumo foi implementado via coeficiente de absorção, haja vista que é o método de implementação padrão realizado pelo *software Fluent*.

Tabela 12 – Condições operacionais empregadas na modelagem das chamas.

Chama	Combustível: xileno (mL/min)	Gás de Dispersão: N ₂ (L/min)	Chama Piloto: CH ₄ e O ₂ (L/min)	Gás de Re- vestimento: ar L/(min)	ϕ
1	5	5	1,5 e 3,2	20	2,51
2	5	5	1,5 e 3,2	30	1,70
3 ^(a)	5	5	1,5 e 3,2	40	1,26
4	5	5	1,5 e 3,2	50	1,00
5	6	5	1,5 e 3,2	40	1,51
6	7	5	1,5 e 3,2	40	1,76
7	8	5	1,5 e 3,2	40	2,01
8	9	5	1,5 e 3,2	40	2,26

^(a) = chama padrão.

A avaliação do efeito da radiação das nanopartículas de negro de fumo foi realizada através da simulação de 5 casos numéricos, conforme descrito na Tabela 15. Neste caso, a forma de implementação dos modelos de radiação do negro de fumo foi testada. Por fim, 7 casos referentes a análise da sensibilidade paramétrica do modelo desenvolvido foram simulados e os mesmos encontram-se agrupados na Tabela 16. O modelo de radiação do negro de fumo nesses casos foi implementado via coeficiente de absorção.

Tabela 13 – Casos numéricos empregados para a verificação da implementação das sub-rotinas.

Caso	Chama	Modelo do Negro de Fumo	Forma de Implementação do Modelo
1	3	Modelo de Duas Etapas	Via sub-rotina
2	3	Modelo de Duas Etapas	Disponível no <i>Fluent</i>

Tabela 14 – Casos numéricos empregados para realizar a comparação entre os modelos de formação de negro de fumo.

Caso	Chama	Modelo do Negro de Fumo	Modelo de Radiação do Negro de Fumo
3	3	Modelo de Uma Etapa	Sazhin (1994)
4	3	Modelo de Duas Etapas	Sazhin (1994)
5	3	Modelo de Moss-Brookes	Sazhin (1994)
6	3	Modelo Desenvolvido	Sazhin (1994)

Tabela 15 – Casos numéricos empregados para realizar a avaliação do efeito da radiação das nanopartículas de negro de fumo.

Caso	Chama	Modelo do Negro de Fumo	Modelo de Radiação do Negro de Fumo	Cálculo do Efeito da Radiação
7	3	Modelo Desenvolvido	Nenhum	-
8	3	Modelo Desenvolvido	Widmann (2003)	Via coeficiente de absorção
9	3	Modelo Desenvolvido	Widmann (2003)	Via fluxo de calor
10	3	Modelo Desenvolvido	Sazhin (1994)	Via fluxo de calor
11	3	Modelo Desenvolvido	Liu et al. (2003)	Via fluxo de calor

Tabela 16 – Casos numéricos empregados para a avaliação da sensibilidade paramétrica do modelo desenvolvido.

Caso	Chama	Modelo do Negro de Fumo	Modelo de Radiação do Negro de Fumo	Parâmetros Modificados
12	1	Modelo Desenvolvido	Sazhin (1994)	Vazão de ar e ϕ
13	2	Modelo Desenvolvido	Sazhin (1994)	Vazão de ar e ϕ
14	4	Modelo Desenvolvido	Sazhin (1994)	Vazão de ar e ϕ
15	5	Modelo Desenvolvido	Sazhin (1994)	Vazão de xileno e ϕ
16	6	Modelo Desenvolvido	Sazhin (1994)	Vazão de xileno e ϕ
17	7	Modelo Desenvolvido	Sazhin (1994)	Vazão de xileno e ϕ
18	8	Modelo Desenvolvido	Sazhin (1994)	Vazão de xileno e ϕ

4.3 METODOLOGIA

A metodologia empregada nos estudos numéricos propostos é descrita nesta seção. Primeiramente, a geometria e malha numérica são apresentadas. Na sequência, as configurações gerais do problema (formação de negro de fumo em reatores FSP) e as propriedades das espécies químicas envolvidas são detalhadas. As etapas empregadas para a simulação das chamas e para a implementação das sub-rotinas são descritas. Por fim, uma breve descrição do método numérico, bem como da quantificação da incerteza numérica é realizada.

4.3.1 Geometria e Malha Numérica

Uma das primeiras etapas da modelagem e simulação de fenômenos físicos é a definição do domínio físico (geometria) que irá representar a região de interesse na qual as equações de transporte para as propriedades conservativas serão resolvidas. A geometria empregada para representar o reator FSP foi gerada com o *software DesignModeler 14.5.7* e é constituída pelo bico injetor, cercado pela chama piloto, a qual é posicionada no centro de uma placa metálica, que por sua vez é circundada por um prato poroso que fornece o gás de revestimento e que se encontra localizado na base de um domínio cilíndrico com diâmetro interno de 0,1 m e 0,5 m de altura.

A Figura 9 ilustra a geometria¹, com as respectivas dimensões empregadas. É possível

¹Vale ressaltar que a região correspondente à parte interna do bico injetor foi deslocada verticalmente 0,020 mm para cima com o intuito de ajustar a perda de carga de 1,5 bar desejada para o processo.

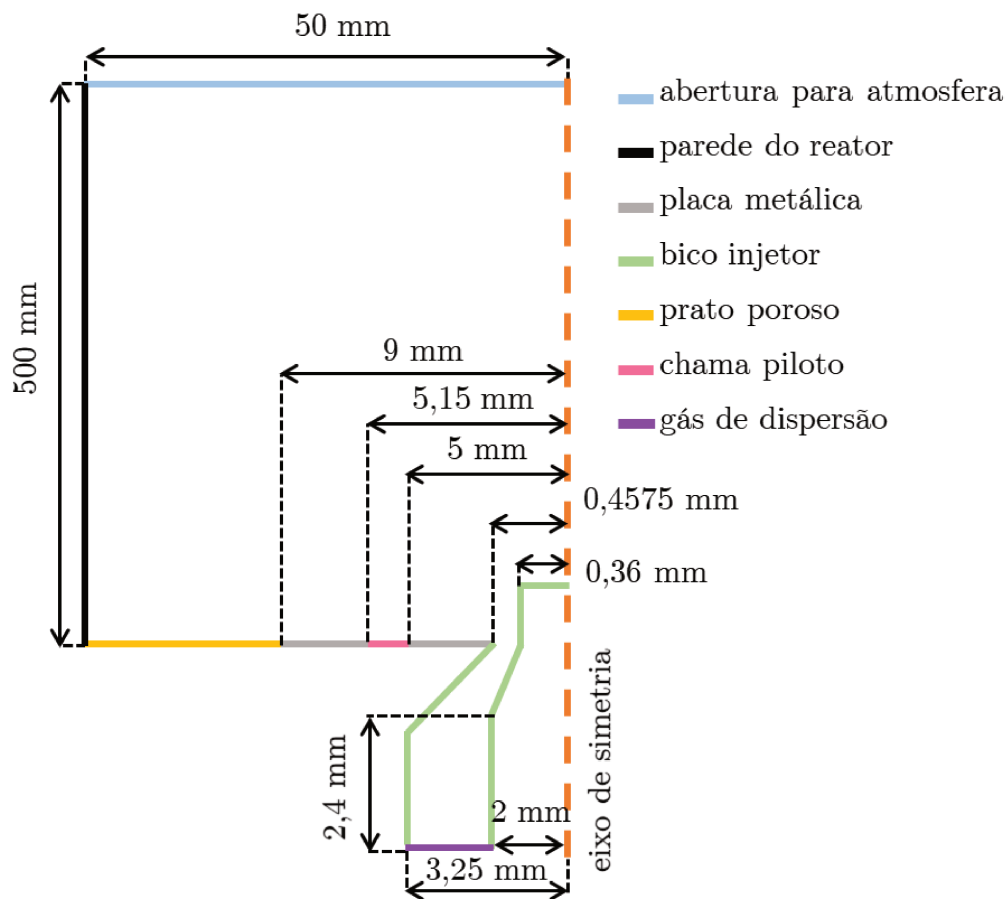


Figura 9 – Representação esquemática da geometria do reator FSP com as respectivas dimensões e condições de contorno.

observar que o gás de dispersão, a chama piloto e o prato poroso foram considerados como regiões de entrada, a abertura para a atmosfera foi considerada como região aberta e a placa metálica, bem como a parede do bico injetor e do reator foram assumidas como regiões de parede. As características, assim como os valores empregados para as condições de contorno citadas são apresentadas na Tabela 17.

A Figura 10 ilustra a malha numérica gerada após a discretização da geometria, referente ao modelo axissimétrico bidimensional aplicado no desenvolvimento do presente trabalho. A malha foi criada através do método de blocagem pelo *software ICEM 14.5.7* e é constituída exclusivamente por elementos hexaédricos. De forma a capturar melhor os fenômenos físicos e químicos que ocorrem no reator FSP, um maior refinamento foi realizado na região mais próxima ao bico injetor. Para avaliar a incerteza devido à discretização e a independência da malha, empregou-se o método do índice de convergência da malha (*Grid Convergence Index - GCI*), conforme proposto por Celik et al. (2008), o qual será descrito na Seção 4.3.7.

Tabela 17 – Condições de contorno do problema.

Contorno	Configuração
Chama Piloto	<p>Condição de contorno: <i>mass-flow-inlet</i></p> <p>Momento: taxa mássica: $8,6026 \times 10^{-5}$ kg/(s); pressão relativa: 0 Pa; direção de entrada: normal à superfície</p> <p>Turbulência: intensidade: 10%; diâmetro hidráulico: 0,0003 m</p> <p>Energia: temperatura: 300 K</p> <p>Radiação: emissividade interna: 1</p> <p>Espécies Químicas (fração mássica): 0,19 (CH₄) / 0,81 (O₂)</p> <p>Interação com a Fase Discreta: reflexão</p>
Gás de Dispersão	<p>Condição de contorno: <i>mass-flow-inlet</i></p> <p>Momento: taxa mássica: $9,5 \times 10^{-5}$ kg/(s); pressão relativa: 0 Pa; direção de entrada: normal à superfície</p> <p>Turbulência: intensidade: 5%; diâmetro hidráulico: 0,0000195 m</p> <p>Energia: temperatura: 300 K</p> <p>Radiação: emissividade interna: 1</p> <p>Espécies Químicas (fração mássica): 1,00 (N₂)</p> <p>Interação com a Fase Discreta: reflexão</p>
Prato Poroso (Gás de Revestimento)	<p>Condição de contorno: <i>mass-flow-inlet</i></p> <p>Momento: taxa mássica^(a): $7,81279 \times 10^{-4}$ kg/(s); pressão relativa: 0 Pa; direção de entrada: normal à superfície</p> <p>Turbulência: intensidade: 7%; diâmetro hidráulico: 0,082 m</p> <p>Energia: temperatura: 300 K</p> <p>Radiação: emissividade interna: 1</p> <p>Espécies Químicas (fração mássica): 0,77 (N₂) / 0,23 (O₂)</p> <p>Interação com a Fase Discreta: reflexão</p>
Abertura para a Atmosfera	<p>Condição de contorno: <i>pressure-outlet</i></p> <p>Momento: pressão relativa: 0 Pa; direção de entrada: normal à superfície</p> <p>Turbulência: intensidade: 5%; diâmetro hidráulico: 0,1 m</p> <p>Energia: temperatura: 300 K</p> <p>Radiação: emissividade interna: 1</p> <p>Espécies Químicas (fração mássica): 0,77 (N₂) / 0,23 (O₂)</p> <p>Interação com a Fase Discreta: reflexão</p>
Placa Metálica, Parede do Bico Injetor e Parede do Reator	<p>Condição de contorno: <i>wall</i></p> <p>Momento: <i>stationary wall / no slip</i>; altura de rugosidade: 0 m; constante de rugosidade: 0,5</p> <p>Energia: fluxo de calor: 0 W/(m²) emissividade interna: 1</p> <p>Interação com a Fase Discreta: reflexão</p>

^(a): para as chamas 1, 2 e 4, os valores das respectivas taxas mássicas são: $3,90639 \times 10^{-4}$, $5,85959 \times 10^{-4}$ e $9,76598 \times 10^{-4}$.

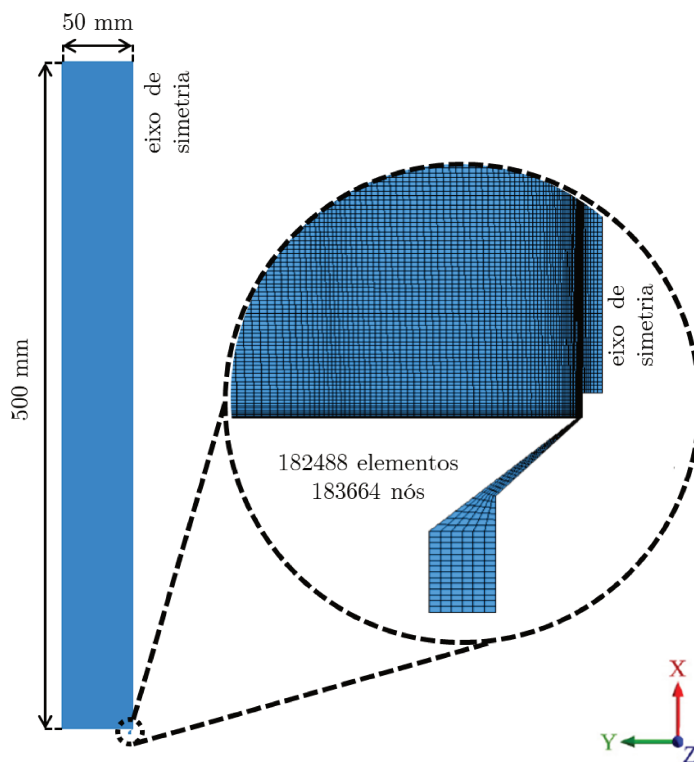


Figura 10 – Representação esquemática da malha numérica empregada nas simulações.

4.3.2 Configurações Gerais

As configurações do *solver* e os métodos numéricos empregados em todas as simulações dos estudos numéricos descritos anteriormente são apresentadas na Tabela 18. Vale ressaltar que a aceleração da gravidade apresenta sentido contrário ao eixo X como exigência do *Fluent*, uma vez que quando a abordagem axissimétrica é assumida, é preciso que o sentido da aceleração coincida com o eixo de simetria.

4.3.3 Propriedades das Espécies Químicas

A formação de nanopartículas de negro de fumo em reatores FSP, conforme mencionado anteriormente, ocorre devido a combustão do combustível (p-xileno), o qual, após ser atomizado, evapora formando a chama principal, que é estabilizada pela chama piloto (combustão do metano), bem como os precursores do negro de fumo (PAHs). Para realizar a simulação desse processo os mecanismos de reação da combustão e os parâmetros cinéticos do p-xileno e do metano foram definidos e são apresentados nas Tabelas 19 e 20, respectivamente. O mecanismo global de uma etapa foi considerado para avaliar tanto a combustão do metano quanto a do p-xileno.

Como é possível observar, tem-se um total de sete espécies químicas envolvidas

Tabela 18 – Configurações gerais do problema.

Parâmetro	Configuração
Tipo de <i>Solver</i>	<i>Pressure-Based</i>
Formulação da Velocidade	Absoluta
Regime do Escoamento	Estacionário
Tipo de Domínio	2-D Axissimétrico
Forças de Campo	Aceleração Gravitacional = 9,81 m/(s ²)
Abordagem Multifásica	Euleriana-Lagrangiana-Euleriana Fase Contínua: Gasosa Fase Discreta: Líquida Fase Sólida: Nanopartículas
Métodos de Solução	Acoplamento Pressão-Velocidade: <i>Coupled</i> Esquemas de Interpolação: Gradientes: <i>Least Squares</i> Densidade: <i>Upwind</i> de Primeira Ordem Quantidade de Movimento: <i>Upwind</i> de Segunda Ordem k e ω : <i>Upwind</i> de Segunda Ordem Energia: <i>Upwind</i> de Segunda Ordem Espécies Químicas: <i>Upwind</i> de Segunda Ordem

Tabela 19 – Parâmetros cinéticos para a combustão de uma etapa do metano.

Espécies Químicas	Coefficiente Estequiométrico	Ordens da Reação
CH ₄	1	-0,3
O ₂	2	1,3
CO ₂	1	0
H ₂ O	2	0
Fator Pré-Exponencial [s ⁻¹]		8,3 × 10 ⁵
Energia de Ativação [J/(kmol)]		1,2552 × 10 ⁸

FONTE: Westbrook e Dryer (1981).

Tabela 20 – Parâmetros cinéticos para a combustão de uma etapa do xileno.

Espécies Químicas	Coefficiente Estequiométrico	Ordens da Reação
C ₈ H ₁₀	1	-0,1
O ₂	10,5	1,85
CO ₂	8	0
H ₂ O	5	0
Fator Pré-Exponencial [m ^{0,75} /(s kmol ^{0,75})]		8,997 × 10 ⁸
Energia de Ativação [J/(kmol)]		8,368 × 10 ⁷

FONTE: Gröhn et al. (2014)

nos mecanismos reacionais: C₈H_{10(l)}, C₈H_{10(g)}, O_{2(g)}, N_{2(g)}, CO_{2(g)}, H₂O_(g) e CH_{4(g)}. Desse modo, também é preciso especificar as propriedades físicas pertinentes às espécies citadas.

Tabela 21 – Propriedades físicas dos gases (temperatura de referência = 298,15 K).

Parâmetro	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂
Massa Molar [g/(mol)]	16,043	44,010	28,013	31,999
Intervalo 1 [K]	300 - 1000	300 - 1000	300 - 1000	300 - 1000
A_1	403,58	429,93	979,04	834,83
A_2	9,0573	1,8745	0,41796	0,29296
$A_3(\times 10^3)$	-14,425	-1,9665	-1,1763	-0,14956
$A_4(\times 10^6)$	15,805	1,2972	1,6744	0,34139
$A_5(\times 10^9)$	-6,3430	-0,40000	-0,72563	-0,22784
Intervalo 2 [K]	1000 - 5000	1000 - 5000	1000 - 5000	1000 - 5000
A_1	872,47	841,38	868,62	960,75
A_2	5,3055	0,59324	0,44163	0,15941
$A_3(\times 10^4)$	-20,083	-2,4152	-1,6872	-0,32709
$A_4(\times 10^8)$	35,166	4,5227	2,9968	0,46128
$A_5(\times 10^{12})$	-23,339	-3,1531	-2,0044	-0,29528
Condutividade Térmica [W/(m K)]	0,03320	0,01450	0,02420	0,02460
Viscosidade ($\times 10^5$) [kg/(m s)]	1,0900	1,3700	1,6600	1,9200
Entalpia (Est. Padrão) [J/(kmol)]	-74895180	-394000000	0	0
Entropia (Est. Padrão) [J/(kmol K)]	186040,1	213720,2	191494,8	205026,9
Comp. Característico (Teoria Cinética) [Å]	3,758	3,941	3,798	3,467
Parâmetro de Energia (Teoria Cinética) [K]	148,6	195,2	71,40	106,7

FONTE: Banco de dados do *FLUENT* (ANSYS®).

Tabela 22 – Propriedades físicas dos vapores (temperatura de referência = 298,15 K).

Parâmetro		C ₈ H ₁₀	H ₂ O
Massa Molar [g/(mol)]		106,165	18,015
Calor Específico ($\sum A_n \times T^{n-1}$) [J/(kg K)]	Intervalo 1 [K]	200 - 1500	300 - 1000
	A_1	-163,527	1563,1
	A_2	5,319	1,6038
	$A_3(\times 10^3)$	-2,477	-2,9328
	$A_4(\times 10^6)$	0,106	32,161
	$A_5(\times 10^9)$	0,156	-1,1568
	Intervalo 2 [K]	1500 - 6000	1000 - 5000
	A_1	3388,365	1233,2
	A_2		1,4105
	$A_3(\times 10^4)$		-4,0291
$A_4(\times 10^8)$		5,5428	
$A_5(\times 10^{12})$		-2,9498	
Condutividade Térmica ($\sum A_n \times T^{n-1}$) [W/(m K)]	Intervalo 1 [K]	400 - 825	200 - 6000
	$A_1(\times 10^3)$	-8,7	26,10
	$A_2(\times 10^5)$	4,735	
	$A_3(\times 10^7)$	0,588	
Viscosidade ($\sum A_n \times T^{n-1}$) [kg/(m s)]	Intervalo [K]	286 - 1000	200 - 6000
	$A_1(\times 10^5)$	-0,0172	1,340
	$A_2(\times 10^8)$	2,509	
	$A_3(\times 10^{12})$	-2,823	
Entalpia (Est. Padrão) [J/(kmol)]		-17950000	-242000000
Entropia (Est. Padrão) [J/(kmol K)]		0	188696,4
Comp. Característico (Teoria Cinética) [Å]		3,711	2,641
Parâmetro de Energia (Teoria Cinética) [K]		78,6	809,1

FONTE: Gröhn et al. (2014), Banco de dados do *FLUENT* (ANSYS®).

Os valores das propriedades de todas as espécies envolvidas no processo, com exceção do p-xileno líquido e gasoso que tiveram suas propriedades estimadas a partir de Gröhn et al. (2014), encontram-se disponíveis no banco de dados do *software Fluent 14.5.7* e são apresentados nas Tabelas 21, 22 e 23, nas quais estão dispostos os valores dos gases, dos vapores e do p-xileno líquido, respectivamente.

As leis de mistura que foram empregadas para determinar as propriedades da mistura dos gases e vapores presentes no reator FSP estão dispostas na Tabela 24. Como é possível observar, a mistura foi considerada nas simulações numéricas como um gás ideal. O calor específico, condutividade térmica e viscosidade foram calculados pela lei de mistura, conforme mostrado na Seção 3.4.5 e o coeficiente de absorção do gás pelo WSGGM, conforme apresentado no Capítulo 3. A teoria cinética foi empregada para a determinação da difusividade mássica. Em relação à fase líquida, os parâmetros referentes à distribuição dessa fase também são requeridos e os mesmo são detalhados a seguir.

Tabela 23 – Propriedades físicas do xileno líquido utilizado no *spray*.

Parâmetro		C ₈ H ₁₀
Massa Molar [g/(mol)]		106,165
Massa Específica [kg/(m ³)]		864,00
Calor Específico ($\sum A_n \times T^{n-1}$) [J/(kg K)]	Intervalo [K]	287 - 555
	A ₁	-103,947
	A ₂	14,278
	A ₃ ($\times 10^3$)	-3,677
	A ₄ ($\times 10^5$)	3,692
Calor Latente ($\times 10^{-5}$) [J/(kg)]		344000
Temp. de Vaporização [K]		265
Temp. de Ebulição [K]		411,15
Fração de Volatilidade [%]		100
Difusividade Binária [m ² /(s)]		0,000007416
Pressão de Vapor ($\sum A_n \times T^{n-1}$) [Pa]	Intervalo [K]	286 - 616
	A ₁ ($\times 10^{-4}$)	204,6
	A ₂ ($\times 10^{-3}$)	-26,98
	A ₃	135,9
	A ₄ ($\times 10^3$)	-309,6
	A ₅ ($\times 10^6$)	269,2

FONTE: Gröhn et al. (2014).

Tabela 24 – Leis de mistura empregadas para determinar as propriedades da mistura formada no reator FSP.

Propriedade	Modelo
Densidade	Gás Ideal
Calor Específico	Lei da Mistura
Condutividade Térmica	Lei da Mistura
Viscosidade	Lei da Mistura
Coefficiente de Absorção	WSGGM
Difusividade Mássica	Teoria Cinética

4.3.3.1 Gotículas do *Spray*

A distribuição inicial do diâmetro das gotículas do combustível foi representada por uma distribuição RRSB, cuja função de probabilidade é dada por:

$$f(d_p) = \exp\left[-\left(\frac{d_p}{\bar{D}}\right)^{n_{RRSB}}\right], \quad (4.1)$$

sendo \bar{D} o parâmetro de escala do modelo, o qual representa 38,6% do peso das maiores gotículas e n_{RRSB} o expoente do modelo. Os dados utilizados para descrever esta distribuição foram obtidos por Jüngst (2016), empregando-se 5 mL/(min) de p-xileno e 40 L/(min) de ar de revestimento (chama 3), e estão ilustrados na Tabela 25.

Tabela 25 – Configurações para a injeção da fase líquida.

Parâmetro	Configuração e Valor
Tipo de Injeção	Superfície
Tipo de Partícula	Gotícula
Distribuição de Diâmetro	Rosin-Rammler
Temperatura	300 K
Velocidade	1,0 m/(s)
Número de Diâmetros	50
Vazão Mássica ^(a)	$7,2 \times 10^{-5}$ kg/(s)
Diâmetro Mínimo	$7,19 \times 10^{-6}$ m
Diâmetro Máximo	$3,6 \times 10^{-5}$ m
Diâmetro Médio	10^{-5} m
Parâmetro de Espalhamento	1,5

^(a) = o valor da vazão mássica apresentado é referente às chamas com 5 mL/(min) de p-xileno. As vazões mássicas empregadas nas chamas 5, 6, 7 e 8 são equivalentes a $8,64 \times 10^{-5}$, $1,008 \times 10^{-4}$, $1,152 \times 10^{-4}$ e $1,296 \times 10^{-4}$ kg/(s), respectivamente, e este foi o único parâmetro da injeção da fase líquida alterado para as chamas haja vista que, não se dispõem de dados experimentais para os demais parâmetros.

FONTE: Jüngst (2016).

4.3.4 Etapas para a Simulação da Chama

A primeira etapa para simular a formação de nanopartículas de negro de fumo em reatores FSP consiste na simulação da chama na qual tal processo irá ocorrer. Dessa forma, com o intuito de garantir que a chama gerada através da combustão do *spray* seja adequadamente resolvida, algumas etapas sequenciais devem ser seguidas, conforme ilustrado no fluxograma apresentado na Figura 11.

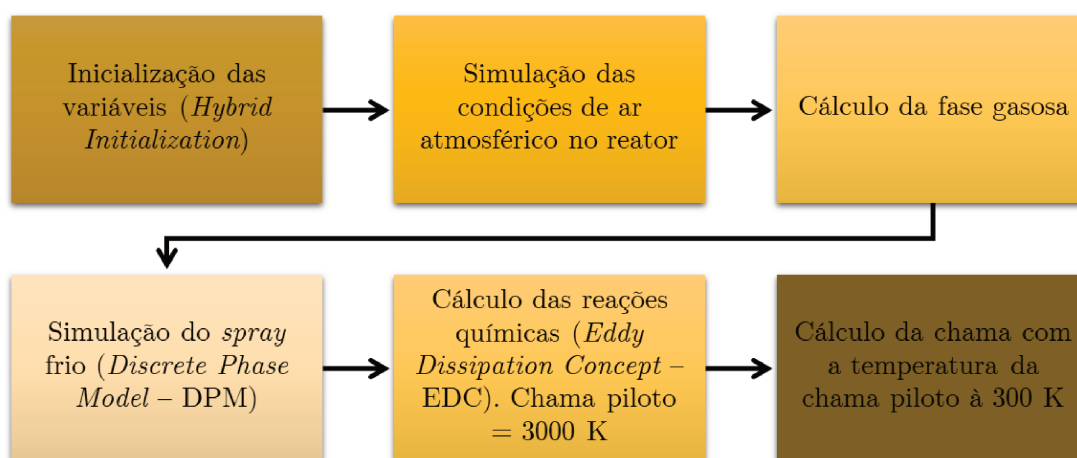


Figura 11 – Etapas para a simulação da chama.

Primeiramente, é necessário realizar a inicialização das variáveis. Para tanto, o método *Hybrid Initialization*, disponível no *software Fluent* e que utiliza os valores das

condições de contorno para gerar os campos iniciais das variáveis, é empregado. Em seguida, considera-se que todo o domínio acima do bico injetor contém apenas ar atmosférico (frações mássicas de 0,23 e 0,77 para o oxigênio e nitrogênio, respectivamente).

O próximo passo é simular apenas a fase gasosa para garantir que grandes regiões de recirculação não sejam formadas dentro do domínio. Nesta etapa, os modelos de reações químicas e da fase discreta são desabilitados e, além da recirculação, a estabilidade da perda de carga do bico atomizador também é avaliada.

O cálculo do *spray* frio é então realizado, ativando-se o modelo para a fase discreta (*Discrete Phase Model* - DPM). Na sequência, a ignição da chama principal é feita através da ativação do modelo para as reações químicas (*Eddy Dissipation Concept* - EDC) e da alteração da condição de contorno da chama piloto para 3000 K. Essa condição é mantida até que a região de alta temperatura atinja as proximidades do eixo de simetria e, então, é possível reduzir novamente a temperatura da chama piloto para 300 K.

A última etapa consiste, justamente, no cálculo da chama principal. É nesta etapa que a chama é formada completamente. Para tanto, os resíduos são acompanhados até que estejam estabilizados, bem como a temperatura em diferentes pontos do domínio computacional como, por exemplo, em 100, 300 e 500 mm de altura acima do bico injetor.

4.3.5 Etapas para a Implementação da UDF

A implementação das equações do modelo ao código comercial *ANSYS Fluent* é realizada através das funções definidas pelo usuário (*User-Defined Function* - UDF), que são sub-rotinas escritas em linguagem C que permitem customizar condições de contorno, ajustar valores calculados, modificar ou adicionar modelos, entre outras aplicações (ANSYS, 2011). O modelo semi-empírico desenvolvido no presente trabalho é constituído por três equações de transportes, conforme discutido no Capítulo 3. Desse modo, para implementar as equações do modelo no *software*, 3 escalares (*User-Defined Scalar* – UDS) foram definidos e, para cada escalar, foram geradas sub-rotinas para o cálculo dos respectivos termos fontes, através da função *DEFINE_SOURCE*. As taxas referentes a cada escalar, calculadas nos termos fontes, bem como os valores dos próprios escalares, foram armazenados através da definição de memórias (*User-Defined Memory* – UDM).

Assim, para habilitar a UDF no *Software Fluent* e garantir a convergência das equações do modelo, a seguinte sequência de etapas deve ser seguida, a partir dos arquivos “.cas” e “.dat” gerados das simulações das chamas descritas na Seção 4.2 e das sub-rotinas (UDF’s) escritas em C:

- deve-se, primeiramente, compilar o arquivo “.c” da UDF na janela *Define* do *Software*, na qual a opção referente às funções definidas pelo usuário está disponível;

- os escalares e as memórias devem, então, ser definidos;
- na caixa de diálogo para a mistura gasosa, disponível na aba das propriedades dos materiais, o coeficiente de absorção e a difusividade dos escalares devem ser definidos como “*user-defined-specified*”;
- os termos fontes para os escalares e para o p-xileno devem ser ativados na caixa de diálogo *zone fluid*, pertencente a aba de *cell zone conditions* e, em seguida, cada termo fonte descrito na UDF deve ser adicionado para os escalares e para o xileno, através da opção de “*user-defined-specified*” que encontra-se disponível na lista;
- a condição de contorno para todos os escalares deve ser alterada para “*specified-value*” igual a zero em todas as entradas do domínio, exceto a abertura para atmosfera, na qual o valor escolhido deve ser aquele calculado pela UDF, disponível na lista de opções;
- na aba de *Solution Controls*, alterar os fatores de relaxação para 0,9 para os três escalares e todas as equações devem ser selecionadas para o cálculo, haja vista que um acoplamento de duas vias é considerado entre as fases gasosa e sólida;
- os valores dos escalares e das memórias devem ser inicializados através da UDF (*Execute on Demand*) chamada *Initialization*;
- a função *Execute on Demand*, chamada *Names* deve ser ativada para nomear as variáveis, conforme descrito na UDF;
- a solução deve, então, ser calculada até que os resíduos se estabilizem e que os critérios de convergência sejam atingidos.

O fluxograma ilustrado na Figura 12 agrupa as etapas sequenciais que devem ser seguidas durante a incorporação das UDF’s ao código. Todas as UDF’s utilizadas encontram-se no Apêndice B.

4.3.6 Método Numérico

Conforme mostrado no Capítulo 3, a modelagem matemática realizada para representar a formação de nanopartículas de negro de fumo em reatores FSP é composta

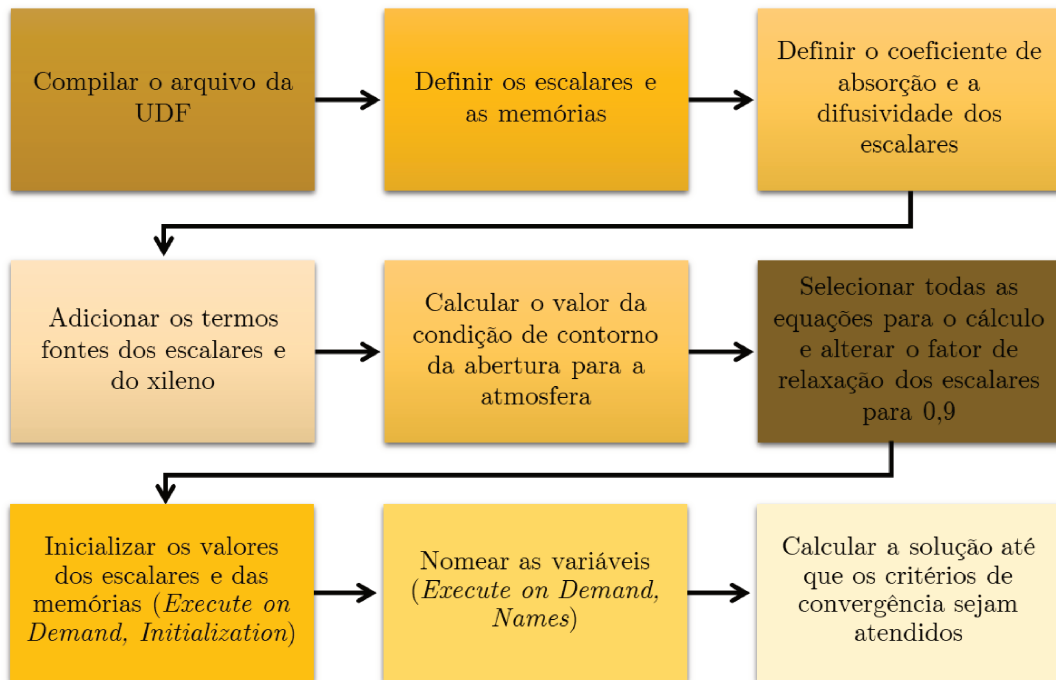


Figura 12 – Etapas para a implementação da UDF.

por equações diferenciais parciais, não-lineares e de segunda ordem, não sendo possível obter uma solução analítica. Desse modo, é necessário empregar um método numérico para aproximar as equações diferenciais em um sistema de equações algébricas válidas em um domínio discreto no espaço e tempo. Dentre os métodos numéricos existentes, os mais tradicionais, de acordo com Maliska (2004), são o Método das Diferenças Finitas (MDF), o Método dos Elementos Finitos (MEF) e o Método dos Volumes Finitos (MVF). Para uma malha fina o bastante, todos os métodos fornecem a mesma solução, porém, cada um apresenta suas peculiaridades e vantagens. O MVF, por exemplo, possui como vantagem o fato de ser um método conservativo, uma vez que todos os termos que são aproximados apresentam significado físico. Além disso, o MVF pode ser empregado em malhas não estruturadas.

O *software Fluent 14.5.7*, empregado na solução das equações do modelo deste trabalho, utiliza o MVF para discretizar as EDP's. Para que a solução seja obtida em pontos discretos, o domínio é subdividido em um número finito de volumes de controle (VCs), nos quais as equações de conservação são aplicadas e formalmente integradas, gerando um sistema de equações algébricas. Essas equações fornecem então os valores médios das variáveis nos centros dos VCs, nos quais se localizam os nós computacionais. Os valores nas faces dos VCs são obtidos através do emprego de esquemas de interpolação. O *Fluent* apresenta como método para a interpolação dos termos difusivos o método de Diferenças Centrais e os esquemas *Upwind* de primeira e segunda ordem para a interpolação dos

termos advectivos. Haja vista que as soluções numéricas são apenas soluções aproximadas, faz-se necessário a avaliação e quantificação dos erros associados à essas soluções. Tal discussão é realizada a seguir.

4.3.7 Quantificação da Incerteza Numérica

Qualquer método numérico empregado para simular e resolver um problema na física do contínuo irá apresentar imprecisões devido ao fato de o sistema contínuo ser aproximado de forma discreta, por comprimentos finitos. As soluções numéricas são, desse modo, apenas soluções aproximadas e estão sujeitas a erros e incertezas. Por definição, o erro numérico é a diferença entre o valor real de uma variável (valor analítico) e o valor numérico, enquanto que a incerteza pode ser definida como a quantidade ou porcentagem estimada dessa diferença.

De acordo com Freitas (2002), as incertezas em uma simulação numérica podem ser originadas devido a: (i) inserção incorreta dos dados de entrada, (ii) incertezas a respeito dos modelos matemáticos e (iii) incerteza proveniente da solução numérica. A primeira incerteza descrita ocorre quando alguns parâmetros de entrada não são bem definidos e pode ser minimizada empregando-se melhores definições das propriedades físicas e condições de contorno. A segunda resulta de formulações, estruturas ou implementações alternativas de modelos e pode ser reduzida através da validação do modelo matemático com dados experimentais. Por fim, a última é proveniente de erros de discretização e de iteração e é a única incerteza que não pode ser completamente eliminada.

Ferziger e Perić (2002) definem os erros de discretização como sendo a diferença entre a solução exata das equações do modelo e a solução exata do sistema de equações, que é obtido através da discretização dessas equações, e os erros de iteração como a diferença entre a solução iterativa e a exata do sistema de equações algébricas. Ainda de acordo com os autores, o último erro pode ser mais facilmente avaliado e controlado empregando-se critérios de convergência adequados a cada variável analisada. Os erros de discretização, contudo, apresentam um tratamento mais complexo, haja vista que só poderiam ser eliminados se, teoricamente, fosse possível definir precisamente o erro de truncamento da série de Taylor (utilizada na discretização), o que é algo impraticável. Como alternativa para a quantificação da incerteza numérica, Roache (1994) sugere o emprego do método GCI, o qual é baseado na Extrapolação de Richardson.

O método GCI consiste, basicamente, em comparar o resultado obtido em um teste de refinamento de malha com o resultado esperado em uma malha extrapolada, através do emprego de um método de segunda ordem. Desse modo, o índice de convergência de malha é uma medida do quanto o valor calculado se distancia de um valor assintótico, dado em porcentagem. Para o cálculo do GCI, três malhas numéricas com níveis de refinamento, ϕ_i , e número de elementos, N_i , diferentes devem ser criadas, de modo que $N_1 > N_2 > N_3$.

Assim, é possível calcular as razões de refinamento entre as malhas, a qual é dada por:

$$r_{ij} = \left(\frac{N_j}{N_i} \right)^{\frac{1}{D_n}}, \quad (4.2)$$

em que i e j representam os diferentes níveis de refinamento, tal que $i = j + 1$, e D_n corresponde ao número de dimensões das malhas numéricas. Segundo Celik et al. (2008), a ordem aparente ou de precisão, p_{ap} , é obtida por:

$$p_{ap} = \frac{1}{\ln(r_{21})} \left| \ln \left| \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{21}} \right| + q_{p_{ap}} \right|, \quad (4.3)$$

sendo $\varepsilon_{ij} = \phi_i - \phi_j$ e $q_{p_{ap}}$ definido como

$$q_{p_{ap}} = \ln \left(\frac{r_{21}^{p_{ap}} - s}{r_{32}^{p_{ap}} - s} \right), \quad (4.4)$$

em que $s = 1 \cdot \text{sgn}(\varepsilon_{32}/\varepsilon_{21})$.

O erro relativo aproximado é calculado de acordo com:

$$e_{ij}^a = \left| \frac{\phi_j - \phi_i}{\phi_j} \right|, \quad (4.5)$$

de modo que, obtido o valor da ordem de precisão, é possível calcular o valor da variável de interesse como sendo,

$$\phi^{ext} = \frac{(r_{21}^{p_{ap}} \phi_1 - \phi_2)}{r_{21}^{p_{ap}} - 1}, \quad (4.6)$$

e assim, o erro relativo em relação à variável extrapolada,

$$e_i^{ext} = \left| \frac{\phi^{ext} - \phi_i}{\phi^{ext}} \right|. \quad (4.7)$$

Desse modo, finalmente é possível calcular o índice de convergência da malha refinada com um fator de segurança de 25%:

$$GCI_1 = \frac{1,25e_{21}^a}{r_{21}^{p_{ap}} - 1}. \quad (4.8)$$

O método GCI foi empregado no presente trabalho para quantificar a incerteza numérica. Para tanto, três malhas numéricas com níveis de refinamento diferentes foram criadas. O número de elementos de cada malha gerada foi de 54576, 93573 e 182488 para as malhas grosseira, intermediária e refinada, respectivamente, com razões de refinamento de 1,3128 entre as malhas grosseira e intermediária e 1,3154 entre as malhas intermediária e refinada.

A chama 3, descrita na Tabela 12, foi empregada para o cálculo do GCI. As variáveis de resposta consideradas para o cálculo foram a altura da chama, a qual é determinada pela distância entre a placa metálica e a altura do ponto em que a temperatura da chama é equivalente a 1500 K, e a temperatura ao longo do eixo de simetria do reator.

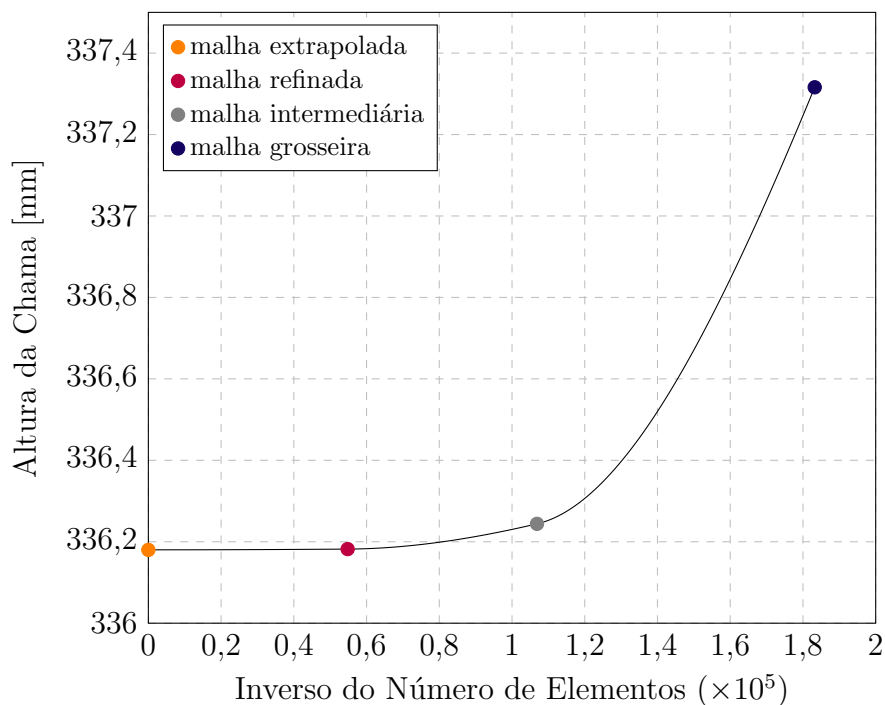


Figura 13 – Curva assintótica dos resultados de altura da chama para as três malhas analisadas e para a extrapolação do método GCI.

Tabela 26 – Parâmetros obtidos com o método GCI para a altura da chama.

Parâmetro	Malha		
	Grosseira	Intermediária	Refinada
Número de Elementos	54576	93573	182488
Altura da Chama [mm]	337,32	336,24	336,18
	Valor		
Altura da Chama - Malha Extrapolada [mm]	336,18		
Ordem Aparente do Erro	10,681		
GCI [%]	0,067		

A Figura 13 apresenta os resultados obtidos para a altura da chama pelo inverso do número de elementos das diferentes malhas numéricas. Analisando a Figura 13, é possível observar que a condição para a aplicação do método GCI foi satisfeita, haja vista que os valores calculados com as malhas geradas encontram-se em uma região assintótica, ou seja, estão convergindo para um único valor a medida que a malha é refinada. Na Tabela 26 estão agrupados os principais resultados obtidos com a análise do GCI para a altura da chama. A ordem aparente do erro para a altura da chama, de acordo com a Tabela 26, foi de 10,681 e o GCI foi de aproximadamente 0,067%, corroborando para a conclusão de que a malha refinada pode ser empregada nas simulações.

Os resultados do GCI para a temperatura ao longo do eixo de simetria do reator obtidos com as três malhas analisadas estão dispostos na Figura 14, na qual é possível

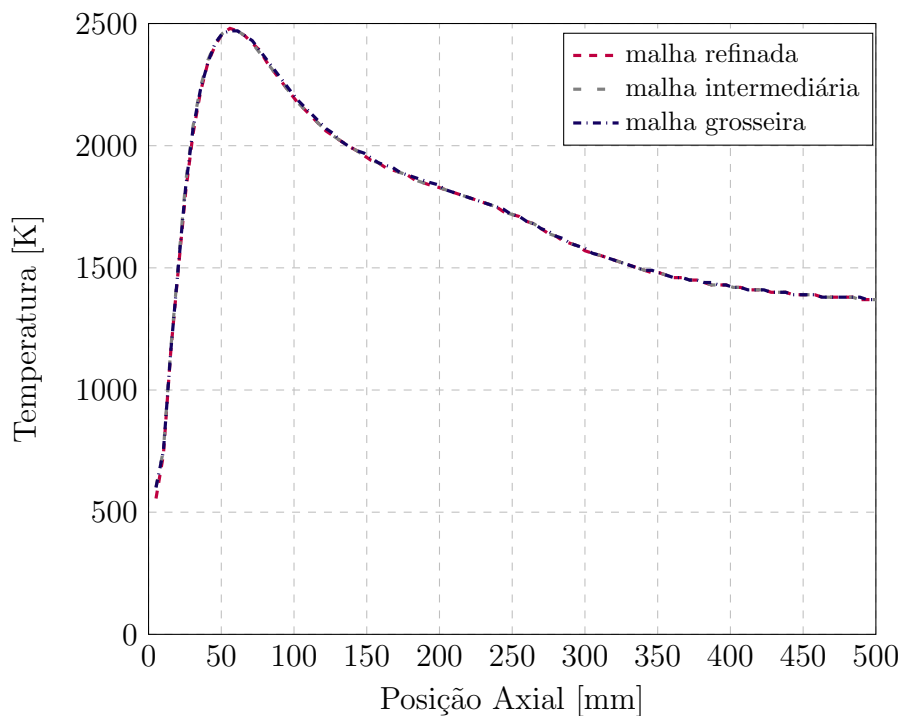


Figura 14 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para as três malhas analisadas no método GCI.

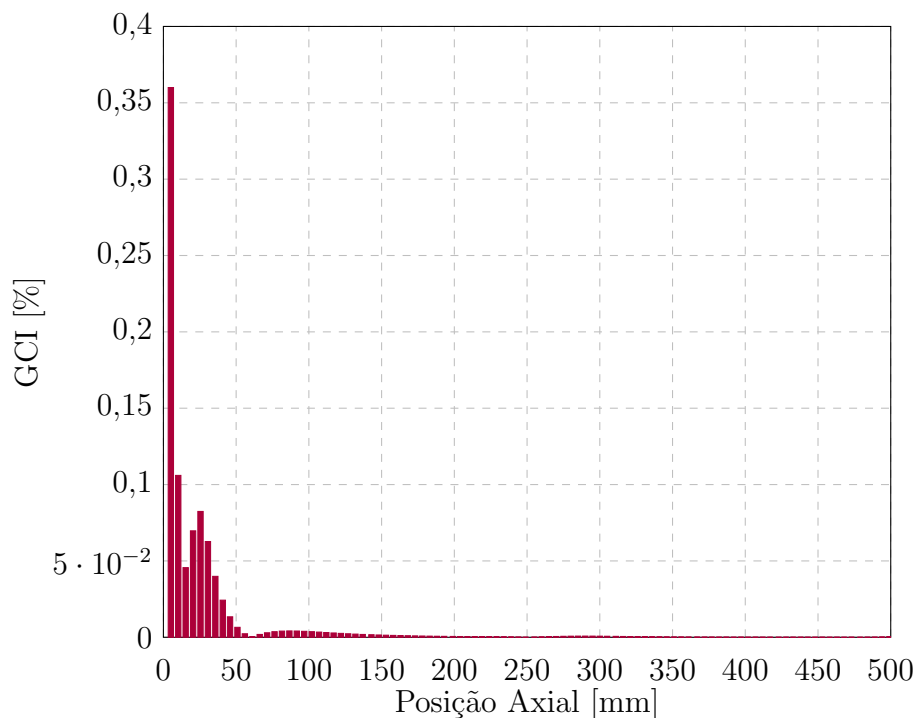


Figura 15 – Valores do GCI para a malha refinada, calculados com base nos resultados para a temperatura ao longo do eixo de simetria do reator.

notar que os valores encontram-se muito próximos, não apresentando diferença significativa, apesar dos diferentes níveis de refinamento. A Figura 15 ilustra os valores do GCI para a

malha refinada, calculados com base nos resultados para a temperatura ao longo do eixo de simetria do reator. É possível observar que o erro estimado associado à discretização é pequeno, menor que 0,4%.

A análise do GCI corroborou com a suposição, conforme os resultados apresentados anteriormente, de que a malha refinada apresenta solução independente do refinamento da malha e a mesma foi então empregada em todas as simulações numéricas do presente estudo.

4.4 FECHAMENTO DO CAPÍTULO 4

Os equipamentos, *softwares*, estudos numéricos e metodologia empregados durante o desenvolvimento do trabalho foram apresentados no presente capítulo. As configurações operacionais e gerais, bem como as condições de contorno e as propriedades das espécies envolvidas no processo foram definidas. Por fim, o capítulo 4 é encerrado discutindo-se os aspectos da quantificação da incerteza numérica.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo os resultados referentes aos estudos numéricos propostos no presente trabalho são discutidos. Os perfis das oito chamas simuladas, nos quais as vazões de ar de revestimento e de combustível foram alteradas, são, primeiramente, apresentados. Na sequência, a verificação da implementação das sub-rotinas é realizada. A comparação dos modelos do negro de fumo disponíveis no *Fluent 14.5.7* com o modelo desenvolvido é feita. A avaliação do efeito da radiação das nanopartículas de negro de fumo é, então, apresentada, bem como a comparação dos modelos de radiação de negro de fumo propostos na literatura e a forma de implementação dos mesmos. Por fim, a análise da sensibilidade paramétrica do modelo desenvolvido é discutida.

5.1 PERFIS DAS CHAMAS

Nesta seção são discutidos os resultados obtidos para os *sprays* flamejantes. Os resultados referentes às chamas de p-xileno puro nas quais a vazão do ar de revestimento foi alterada (chamas 1, 2, 3 e 4) são, primeiramente, expostos. Em seguida, os resultados relacionados as chamas em que a vazão do combustível foi modificada (chamas 5, 6, 7 e 8) são apresentados. Essas chamas são usadas, posteriormente, como condição inicial para a continuidade dos estudos referentes a formação de negro de fumo, nos quais os modelos de formação são empregados.

As chamas redutoras empregadas no presente estudo foram geradas conforme descrito na Seção 4.2, com diferentes vazões de ar de revestimento e de p-xileno, que por sua vez, são responsáveis por fornecer diferentes razões de equivalência (ϕ). Para a combustão estequiométrica do p-xileno, ($\phi = 1,0$), 10,5 mols de oxigênio são requeridos para cada mol do combustível (ver Apêndice A), e dióxido de carbono e água são obtidos como produtos da combustão. A formação do negro de fumo ocorre quando a quantidade de oxigênio não é suficiente para uma combustão completa das espécies em combustão, o que gera uma razão de equivalência maior do que um. A chama padrão (chama 3) apresenta

uma razão de equivalência de 1,26, em que 8,36 mols de oxigênio estão disponíveis para a combustão de 1 mol de p-xileno, o que fornece as condições desejadas para a formação do negro de fumo. A razão de equivalência das demais chamas é apresentada na Tabela 27. Analisando a Tabela 27 é possível observar que, a medida que a quantidade de ar aumenta (chamas 1 a 4), mantendo-se constante a quantidade de combustível, mais oxigênio encontra-se disponível para a combustão do p-xileno e a razão de equivalência é progressivamente reduzida. Para os casos em que a vazão do combustível foi gradualmente aumentada (chamas 5 a 8), e a vazão do ar de revestimento foi mantida constante, observa-se que, conforme a quantidade de combustível aumenta, a razão de equivalência também aumenta.

Tabela 27 – Razões de equivalência para as 8 chamas simuladas.

Chama	ϕ
1	2,51
2	1,70
3^(a)	1,26
4	1,00 ^(b)
5	1,51
6	1,76
7	2,01
8	2,26

^(a) = chama padrão, ^(b) = razão estequiométrica que fornece a combustão completa do p-xileno.

5.1.1 Chamas com Diferentes Vazões de Ar de Revestimento

Como esperado, a medida que a vazão de ar aumenta, a fração mássica de oxigênio no interior do reator também aumenta, o que pode ser observado na Figura 16. Para a chama 4, na qual a vazão de 50 L/(min) de ar de revestimento foi empregada, a quantidade de oxigênio, de acordo com a Tabela 27, é suficiente para a combustão completa do combustível. Para as demais chamas (chamas 1 a 3), a quantidade de oxigênio disponível não é suficiente para que ocorra a combustão completa do combustível e, desse modo, nem todo p-xileno é queimado, como pode ser visto nas Figuras 17 e 18, que ilustram, respectivamente, os mapas das frações mássicas de p-xileno e os resultados das frações mássicas de p-xileno ao longo do eixo de simetria do reator para as chamas de 1 a 4.

A Figura 19 ilustra os perfis de velocidade axial, a 100 mm da placa metálica, para as 4 chamas consideradas. Maiores vazões de ar de revestimento implicam em um aumento na velocidade de escoamento, como pode ser observado na Figura 19. Na Figura 20, a velocidade do gás é incorporada a um campo vetorial que, além de mostrar o aumento progressivo da velocidade com o incremento da vazão do ar de revestimento, indica também uma área de recirculação entre a chama e a parede na metade inferior do reator para as

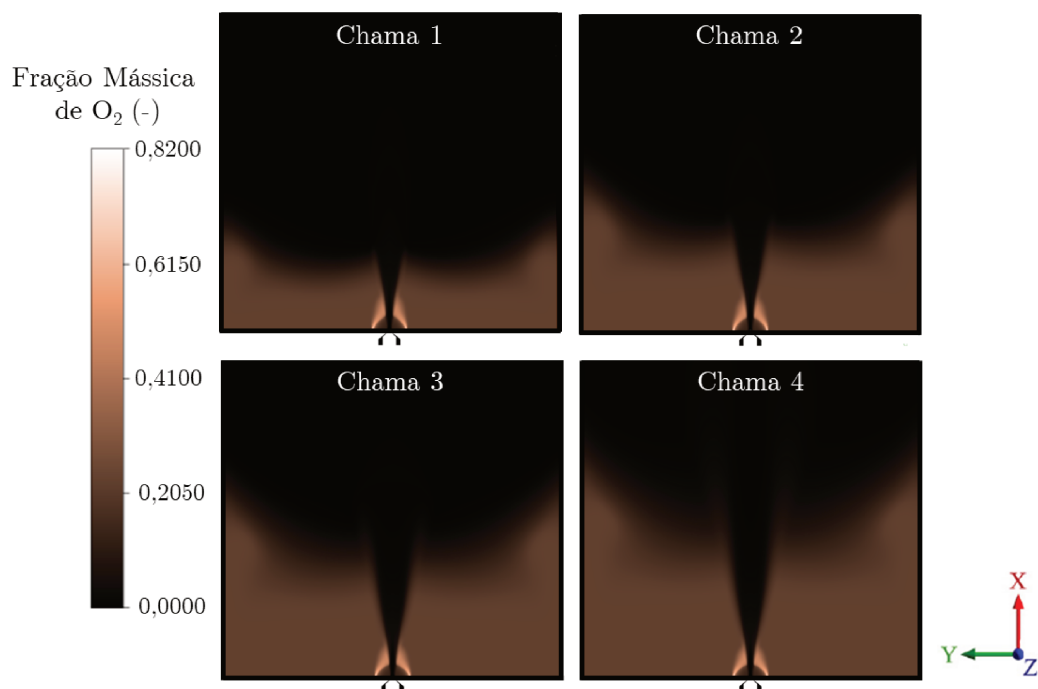


Figura 16 – Mapas das frações mássicas de oxigênio para as chamas 1, 2, 3 e 4.

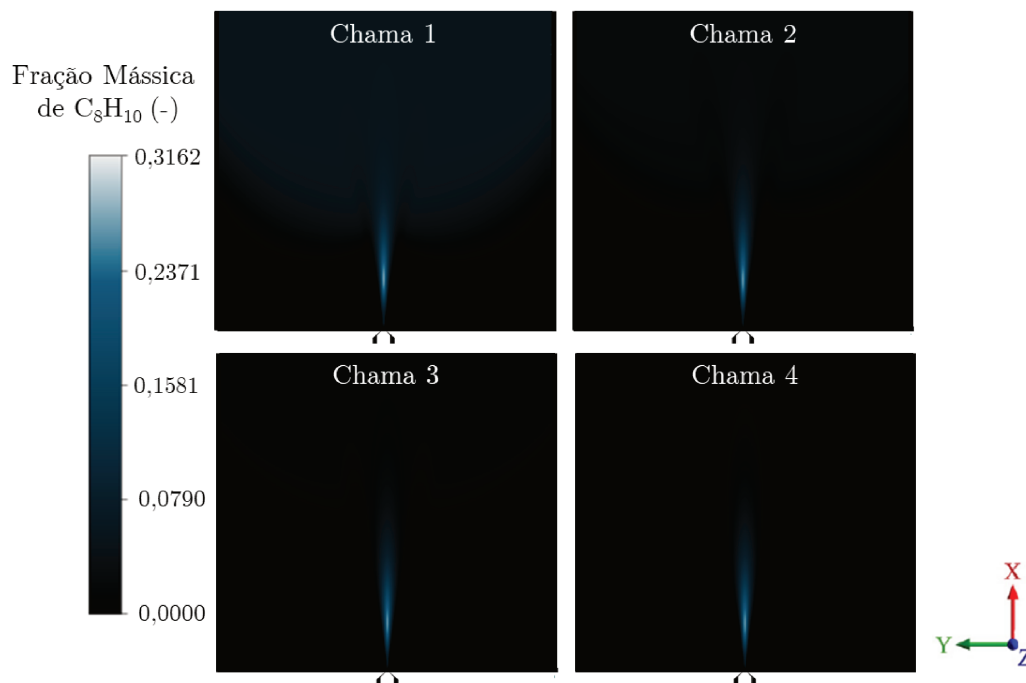


Figura 17 – Mapas das frações mássicas de p-xileno para as chamas 1, 2, 3 e 4.

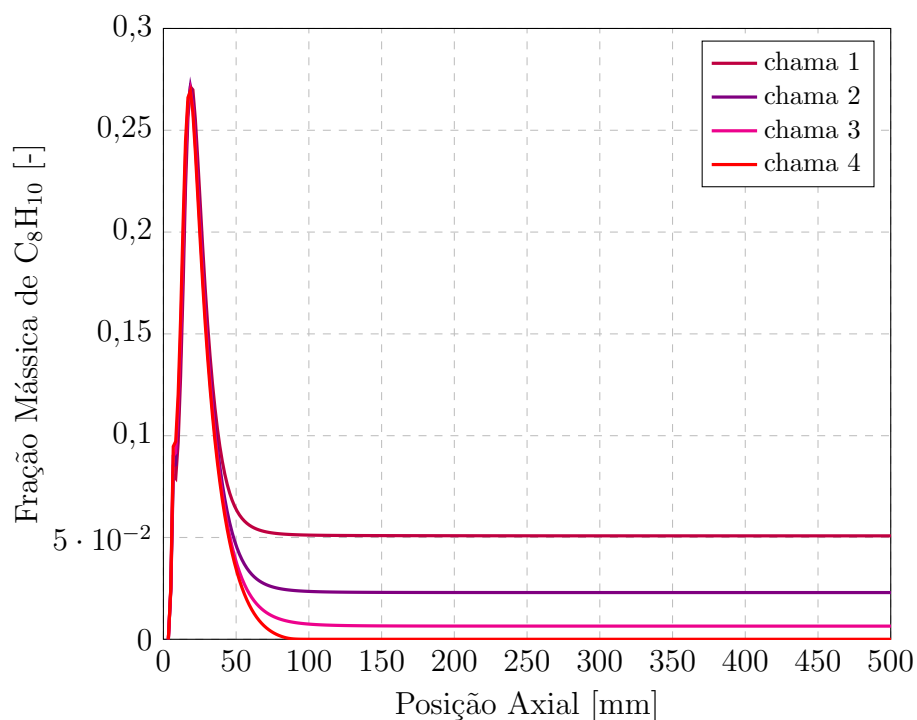


Figura 18 – Resultado da fração mássica de p-xileno ao longo do eixo de simetria do reator para as chamas 1, 2, 3 e 4.

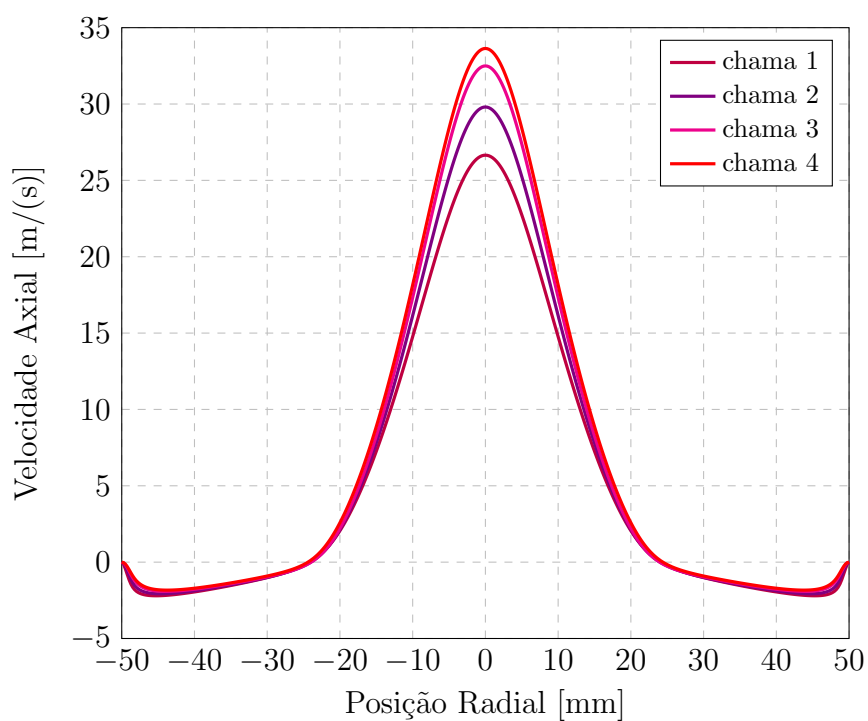


Figura 19 – Resultado dos perfis radiais de velocidade axial, a 100 mm da placa metálica, para as chamas 1, 2, 3 e 4.

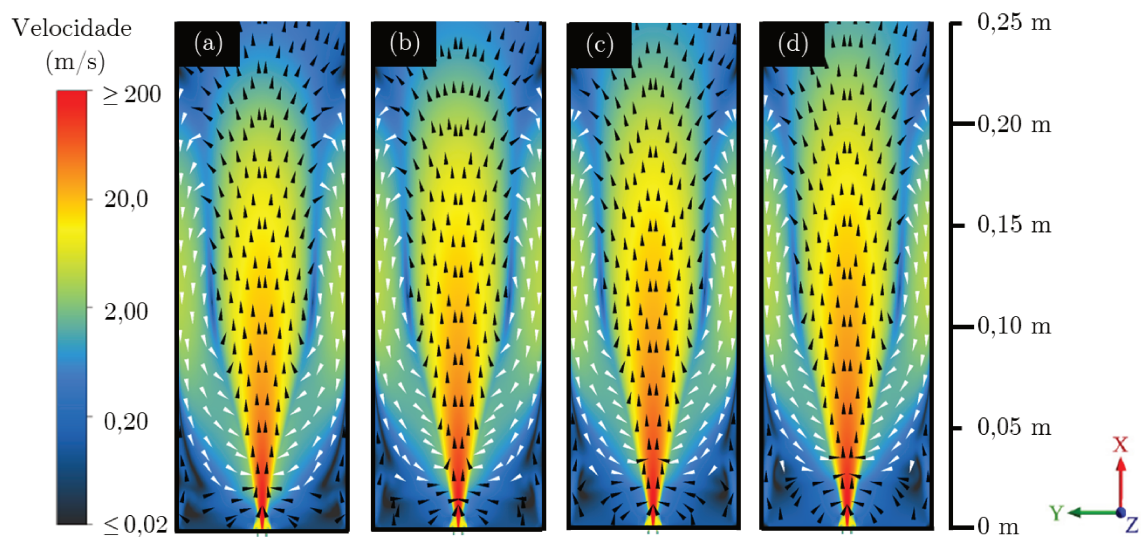


Figura 20 – Perfil de velocidade para as chamas (a) 1, (b) 2, (c) 3 e (d) 4.

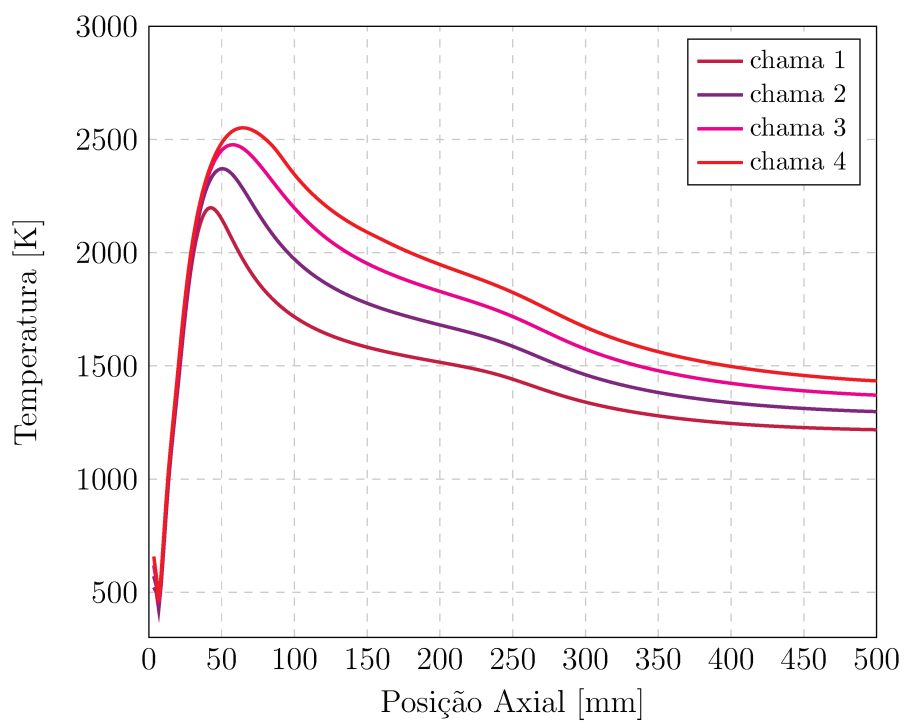


Figura 21 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para as chamas 1, 2, 3 e 4.

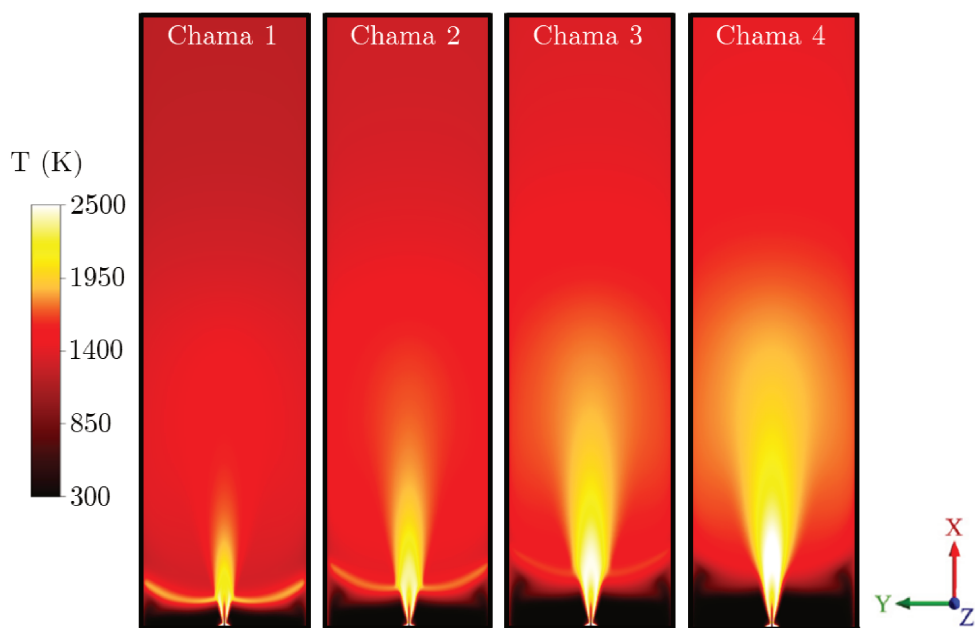


Figura 22 – Perfil de temperatura das chamas 1, 2, 3 e 4.

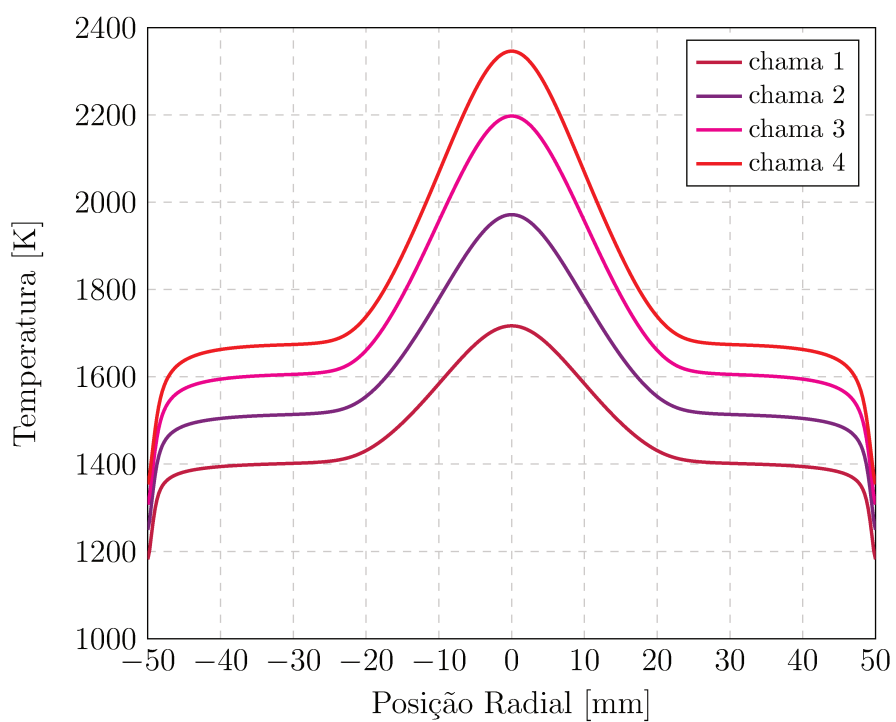


Figura 23 – Resultado dos perfis radiais de temperatura, a 100 mm da placa metálica, para as chamas 1, 2, 3 e 4.

4 chamas simuladas. Desse modo, o fluxo do ar de revestimento se mistura com o fluxo gasoso quente recirculante proveniente da chama, o que ocasiona a redução da temperatura após a zona de combustão, como pode ser visto na Figura 21, a qual ilustra os perfis axiais de temperatura das chamas. Vale ressaltar que, a área de recirculação pode ser evitada com o aumento da vazão do gás de revestimento, conforme mostrado por Buss et al. (2019). No entanto, maiores vazões de ar de revestimento, para o presente estudo, implicariam em chamas oxidantes e, portanto, um ambiente desfavorável para a formação de partículas de negro de fumo.

Conforme observado experimental e numericamente por Neto (2017), o aumento da velocidade do escoamento é responsável por provocar o descolamento da zona de reação para regiões mais altas do reator o que, por sua vez, altera o perfil de temperatura das chamas, como pode ser visualizado na Figura 22, a qual ilustra os mapas de temperatura para as quatro chamas simuladas. O aumento da velocidade com o incremento da vazão do ar de revestimento, combinado com aumento da quantidade de oxigênio disponível para a combustão do p-xileno, proporcionam chamas com alturas e temperaturas progressivamente maiores, como pode ser visto na Figura 22, bem como na Figura 23, que mostra os perfis radiais de temperatura, a 100 mm da placa metálica, para as chamas 1, 2, 3 e 4. À medida que a quantidade de oxigênio aumenta, mais p-xileno entra em combustão, o que resulta em uma maior energia de reação e, conseqüentemente, no aumento observado da temperatura.

5.1.2 Chamas com Diferentes Vazões de Combustível

Para os casos em que a vazão de combustível foi alterada, mantendo-se constante a vazão de ar de revestimento (40 L/(min)) e, conseqüentemente, a quantidade de oxigênio disponível para a combustão, é possível observar que a medida que a concentração de combustível aumenta, a razão estequiométrica também aumenta. A Figura 24 ilustra os mapas das frações mássicas de oxigênio para as chamas 5, 6, 7 e 8, na qual observa-se que a quantidade de oxigênio é a mesma para todos os casos.

Como é possível observar na Tabela 27, nenhuma das chamas para o caso em que a vazão de combustível foi alterada apresenta a condição de combustão estequiométrica. Sendo assim, a quantidade de oxigênio disponível para as chamas 5 a 8 não é suficiente para que se tenha a combustão completa e, conseqüentemente, nem todo o combustível inserido no reator é queimado. Como pode ser analisado nas Figuras 25 e 26, as quais ilustram, respectivamente, os mapas das frações mássicas de p-xileno e os resultados dos perfis de fração mássica do p-xileno ao longo do eixo de simetria do reator para as chamas simuladas, à medida que a concentração de combustível aumenta, a fração mássica de p-xileno aumenta, tanto na entrada (parte inferior do reator) quanto na saída do reator.

As Figuras 27 e 28 ilustram, respectivamente, o resultados dos perfis radiais de velocidade axial, a 100 mm da placa metálica, para as chamas 5 a 8 e os mapas dessas

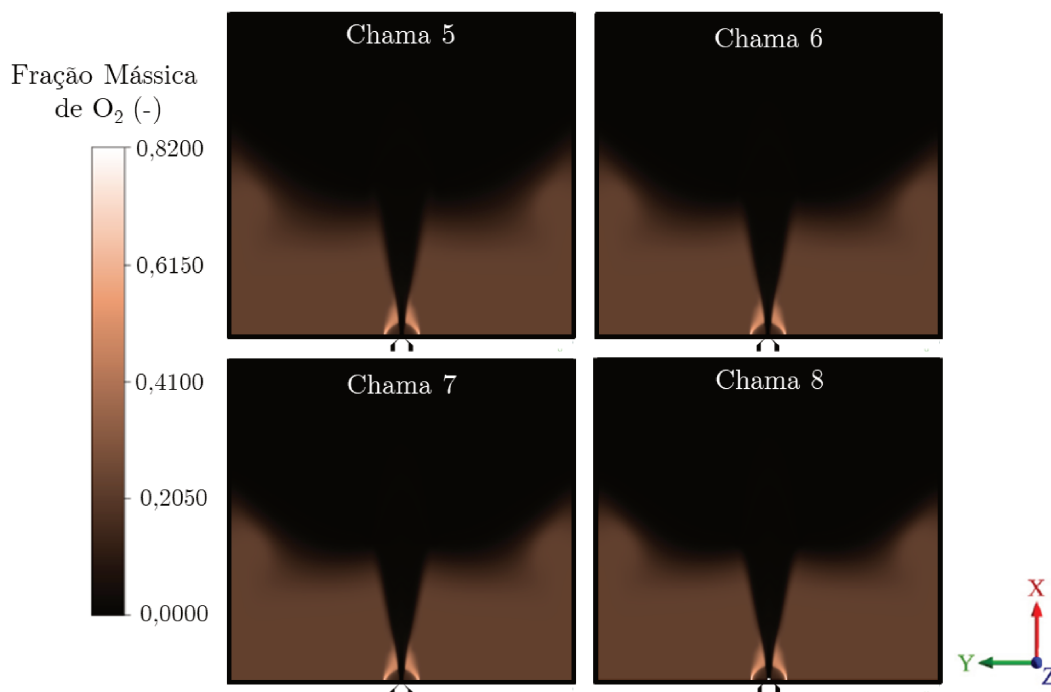


Figura 24 – Mapas das frações mássicas de oxigênio para as chamas 5, 6, 7 e 8.

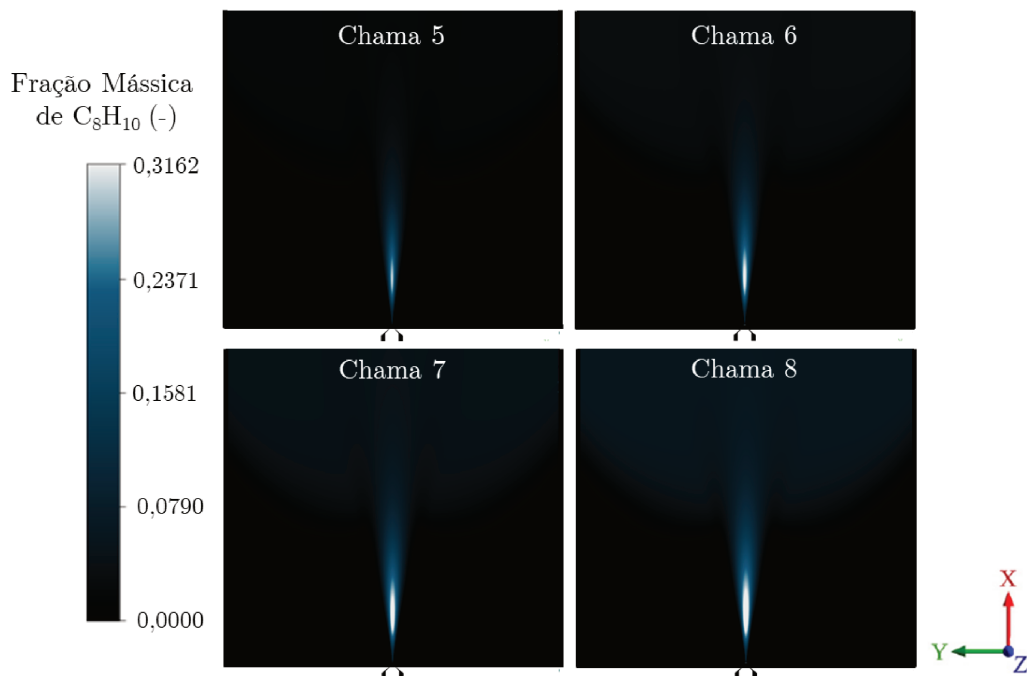


Figura 25 – Mapas das frações mássicas de p-xileno para as chamas 5, 6, 7 e 8.

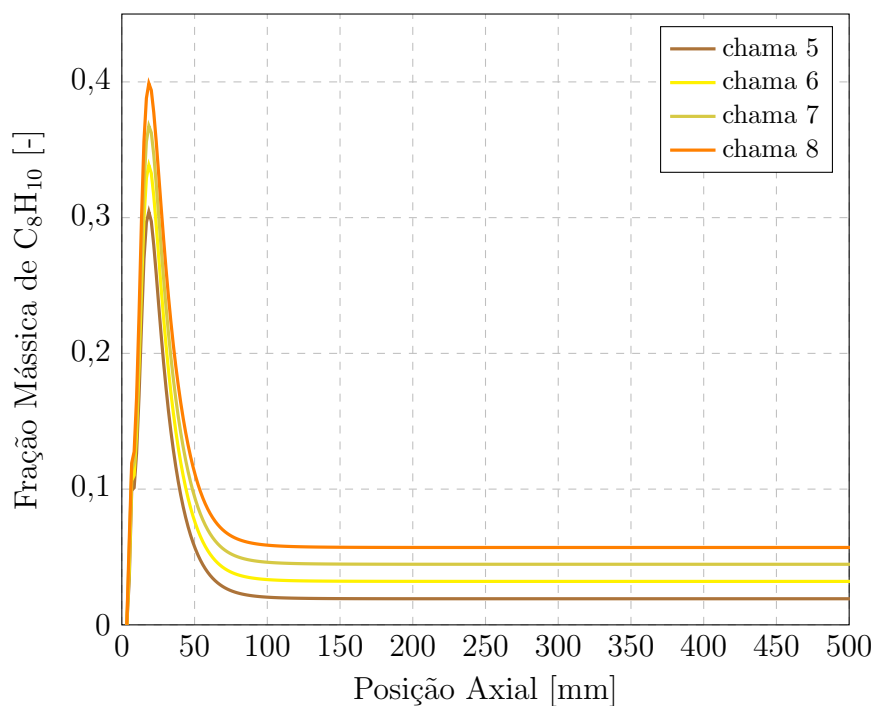


Figura 26 – Resultado da fração mássica de p-xileno ao longo do eixo de simetria do reator para as chamas 5, 6, 7 e 8.

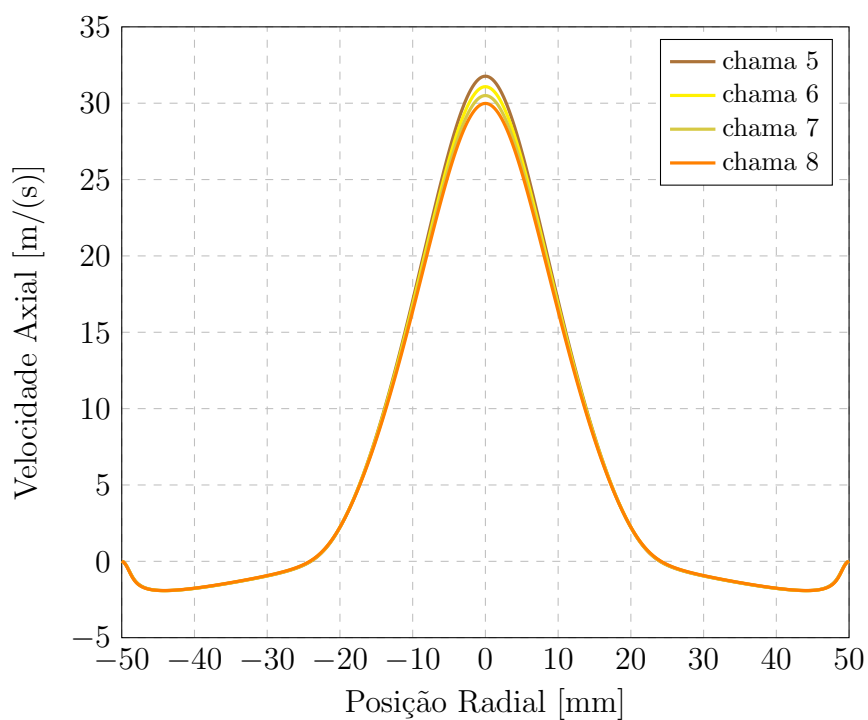


Figura 27 – Resultado dos perfis radiais de velocidade axial, a 100 mm da placa metálica, para as chamas 5, 6, 7 e 8.

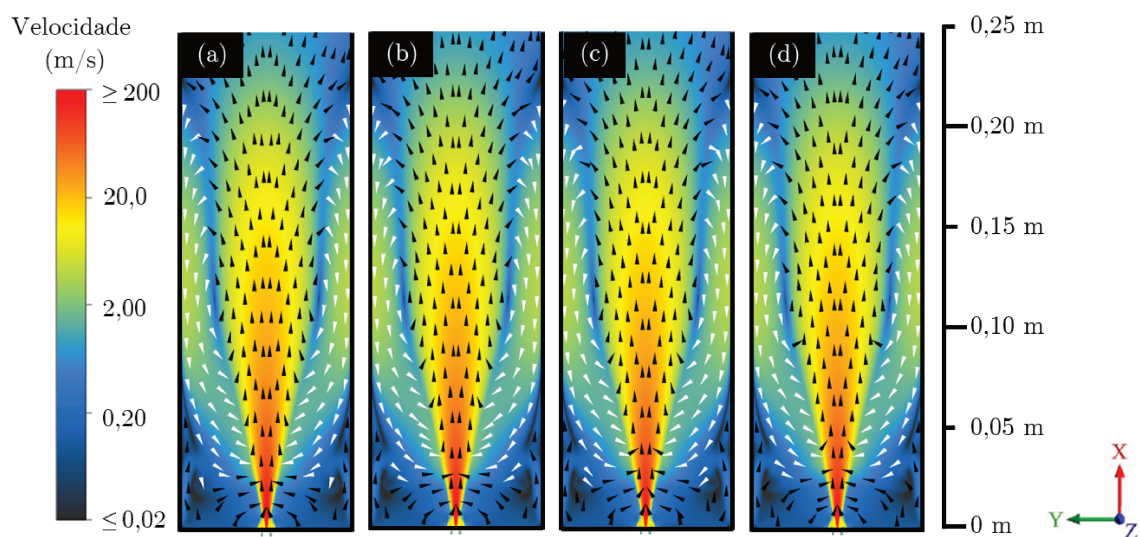


Figura 28 – Perfil de velocidade para as chamas (a) 5, (b) 6, (c) 7 e (d) 8.

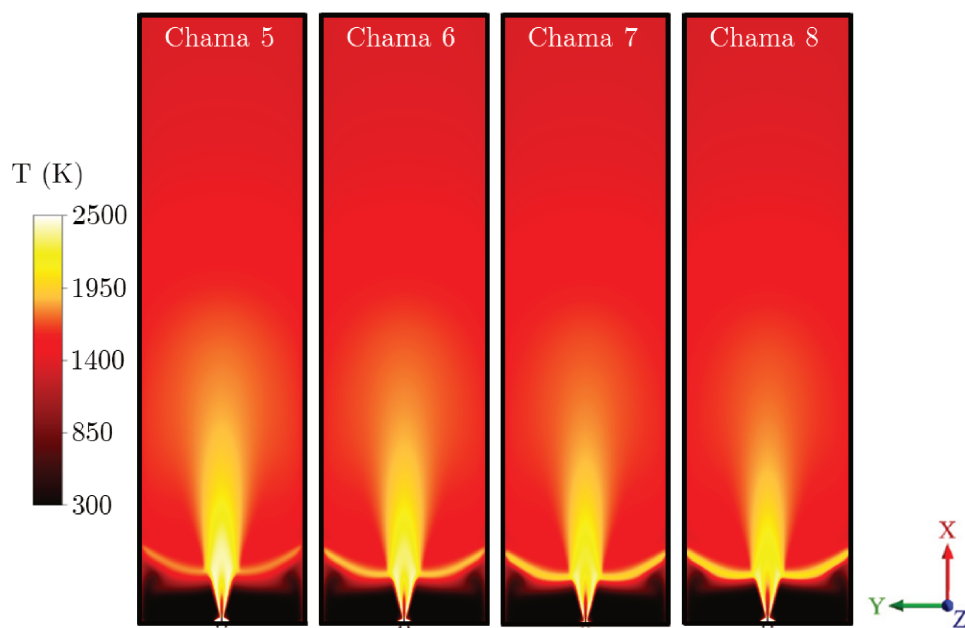


Figura 29 – Perfil de temperatura das chamas 5, 6, 7 e 8.

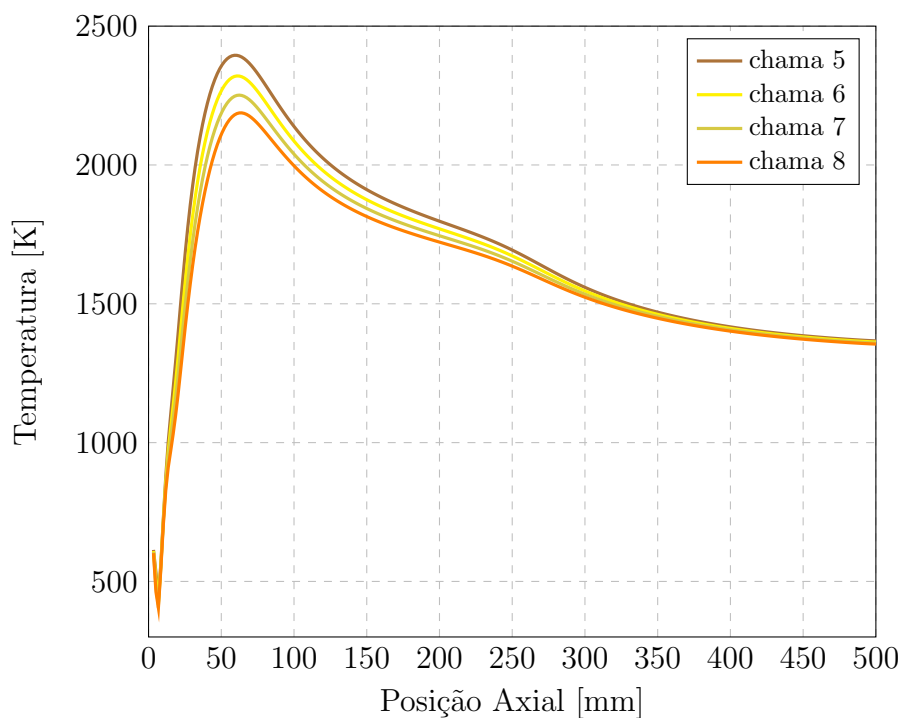


Figura 30 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para as chamas 5, 6, 7 e 8.

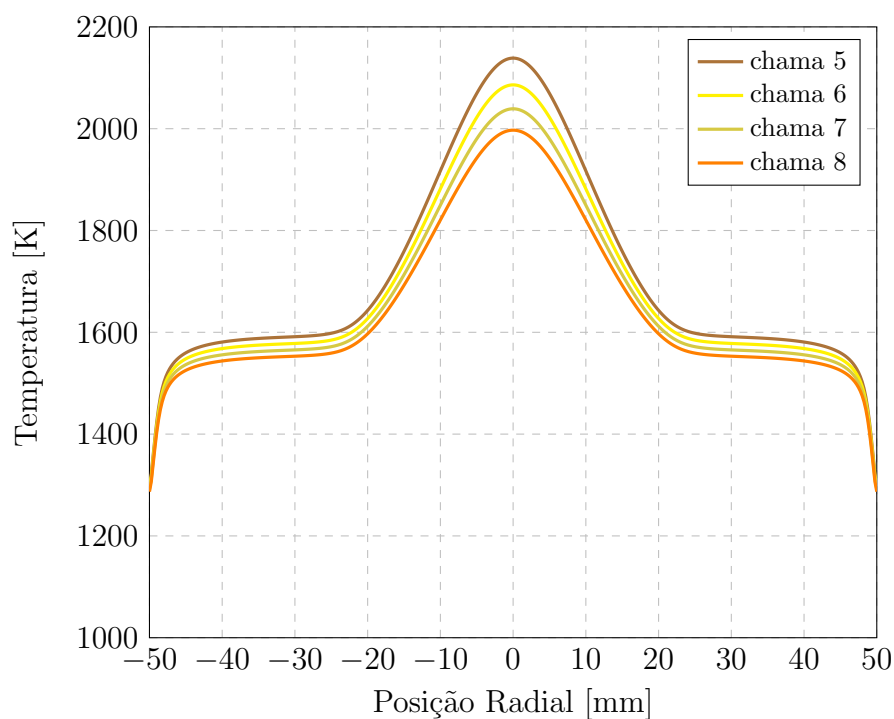


Figura 31 – Resultado dos perfis radiais de temperatura, a 100 mm da placa metálica, para as chamas 5, 6, 7 e 8.

velocidades. É possível observar que as 4 chamas simuladas apresentaram perfis de velocidade similares. Isso acontece porque a diferença dos valores das vazões de combustível entre as chamas não é tão significativa quando comparada, por exemplo, com a diferença entre valores das vazões de ar de revestimento, ou seja, o volume ocupado pelo líquido é pequeno. Além disso, como a mesma configuração para a injeção da fase líquida foi empregada em todas as chamas, por falta de dados experimentais para as diferentes vazões de combustível, a pequena variação no perfil de velocidade pode não ser representativa.

Os mapas de temperatura para as quatro chamas consideradas são ilustrados na Figura 29, em que é possível observar que, as alturas das chamas diminuem gradativamente com o aumento da concentração do combustível. Isso ocorre porque, à medida que a vazão de p-xileno aumenta, mais energia é utilizada na evaporação do combustível, o que provoca a redução da temperatura, como pode ser visto nas Figuras 30 e 31, as quais mostram, respectivamente, os perfis de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator e os perfis radiais de temperatura, a 100 mm da placa metálica, para as chamas 5 a 8.

5.2 VERIFICAÇÃO DA IMPLEMENTAÇÃO DAS SUB-ROTINAS

Com o intuito de verificar a implementação da UDF, primeiramente, o modelo de duas etapas, proposto por Tesner, Smegiriova e Knorre (1971), foi avaliado, comparando-se os resultados obtidos com a implementação de tal modelo via UDF (Caso 1) com os obtidos ao se empregar o modelo que já está disponível no *Fluent* (Caso 2). Para tanto,

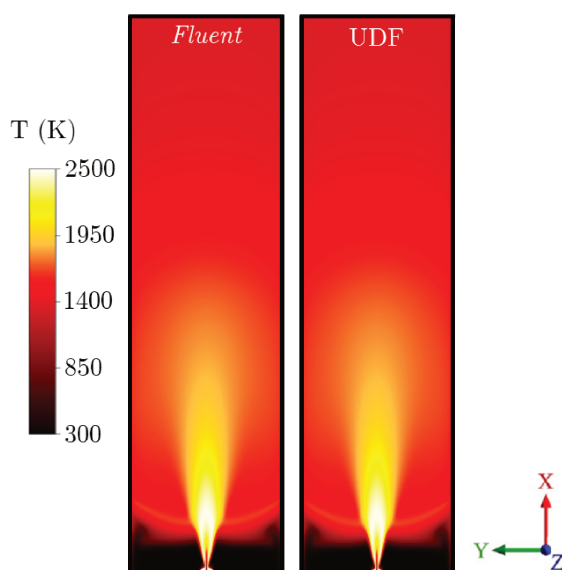


Figura 32 – Perfil de temperatura obtido com o modelo de duas etapas disponível no *Fluent* e implementado via UDF.

os resultados da simulação numérica obtidos com a chama 3 foram empregados como

condição inicial e, a título de praticidade, a radiação do negro de fumo foi desconsiderada.

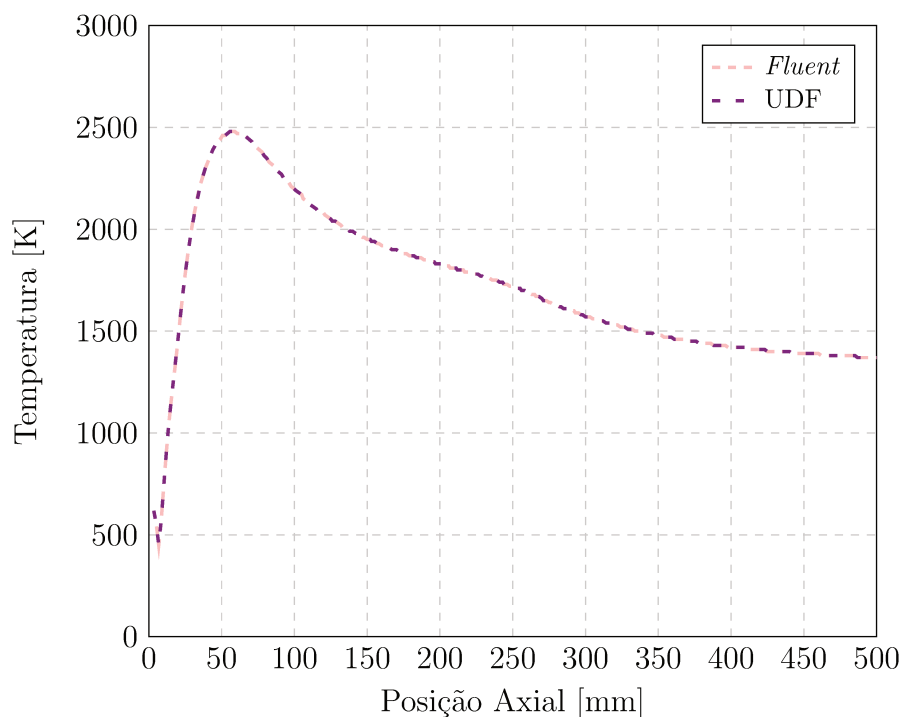


Figura 33 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas disponível no *Fluent* e para o modelo de duas etapas implementado via UDF.

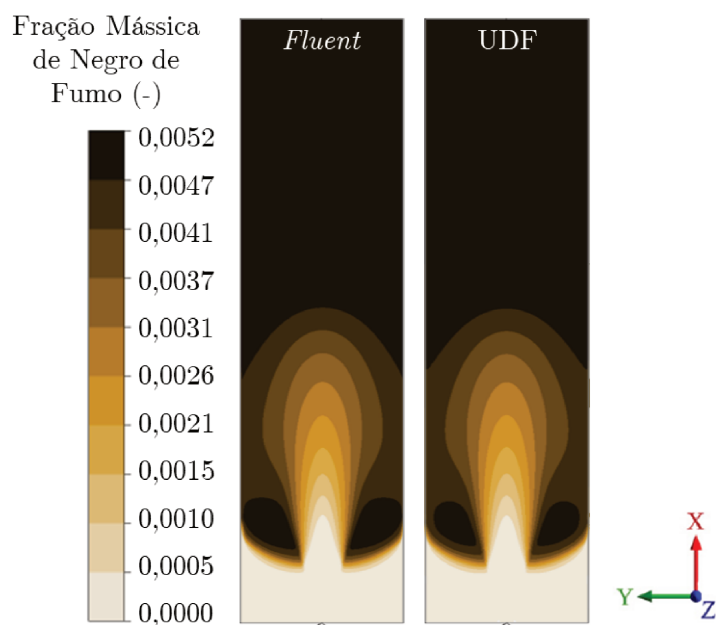


Figura 34 – Perfil da fração mássica do negro de fumo obtido com o modelo de duas etapas disponível no *Fluent* e implementado via UDF.

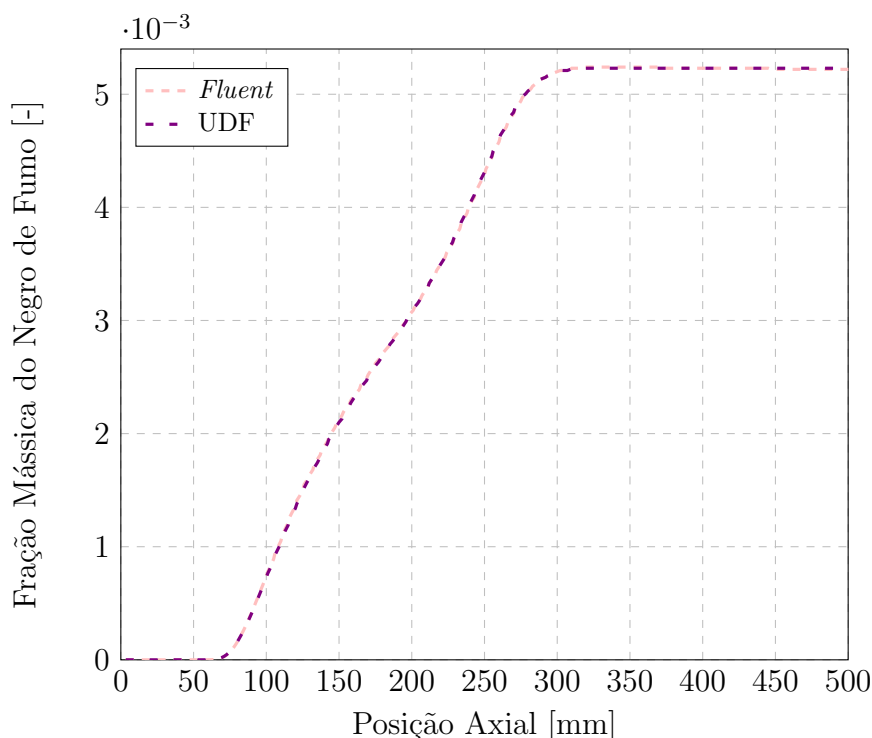


Figura 35 – Resultado da fração mássica do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas disponível no *Fluent* e para o modelo de duas etapas implementado via UDF.

As Figuras 32 e 33 ilustram, respectivamente os mapas de temperatura e o perfil de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator obtidos com o modelo de duas etapas disponível no *Fluent* e implementado via UDF. É possível observar que tanto os mapas quanto o perfil axial de temperatura para os dois casos foram idênticos. Além disso, analisando as Figuras 34 e 35, as quais mostram, respectivamente, os mapas e o perfil axial da fração mássica de negro de fumo para os dois casos avaliados, percebe-se que os resultados referentes a fração mássica do negro de fumo também foram praticamente iguais. Desse modo, foi possível concluir que, seguindo-se as etapas descritas na Seção 4.3.5, é aceitável dizer que se garante uma correta incorporação das UDF's no código CFD.

5.3 COMPARAÇÃO DOS MODELOS DE FORMAÇÃO DE NEGRO DE FUMO

Os resultados preliminares do processo de formação de negro de fumo em reatores FSP foram obtidos com os modelos tradicionais que já estão disponíveis no código CFD, *ANSYS Fluent 14.5.7*, empregando-se a chama 3, com o intuito de se avaliar o desempenho do modelo semi-empírico desenvolvido e implementado no presente trabalho. Vale ressaltar, novamente, que o *Fluent* considera o efeito da radiação das partículas de negro de fumo a partir do cálculo do coeficiente de absorção efetivo, no qual o modelo proposto por Sazhin

(1994) é empregado.

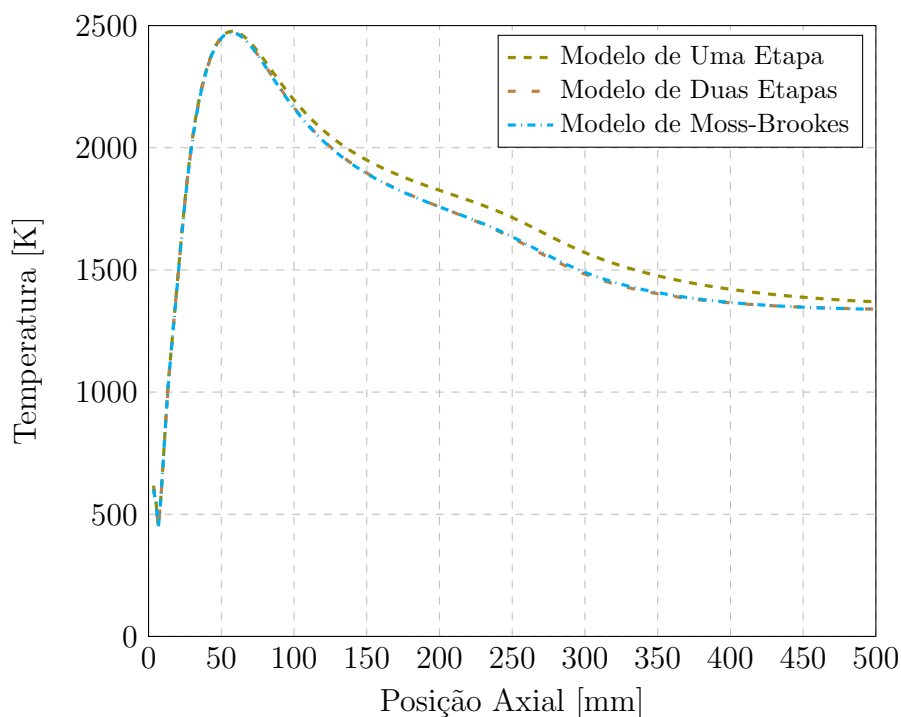


Figura 36 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de Uma Etapa, Duas Etapas e Moss-Brookes.

A Figura 36 ilustra os perfis de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de uma etapa, duas etapas e de Moss-Brookes, referentes aos casos numéricos 3, 4 e 5, respectivamente, de acordo com a Tabela 14. É possível observar que os perfis de temperatura apresentaram pouca variação entre os diferentes modelos de negro de fumo testados, e que os perfis para os modelos de duas etapas e de Moss-Brookes são praticamente iguais. A temperatura máxima obtida foi de aproximadamente 2500 K para todos os modelos, logo na entrada do reator (<100 mm), que é proveniente da combustão do p-xileno e da chama piloto. Na saída do reator, foram observadas temperaturas de aproximadamente 1400 K para os três modelos testados, sendo que a queda na temperatura é causada devido a presença do gás de arraste.

Os perfis da fração mássica de p-xileno ao longo do eixo de simetria do reator FSP para os modelos de negro de fumo testados podem ser observados na Figura 37, a qual mostra que aproximadamente 97% do combustível é convertido durante a combustão. As Figuras 38 e 39 ilustram, respectivamente, os mapas da fração mássica do negro de fumo e os perfis da fração mássica do negro de fumo formado ao longo do eixo de simetria para os modelos avaliados. É possível observar que as partículas de negro de fumo na saída do reator com as maiores frações mássicas foram obtidas com o modelo de Moss-Brookes, 0,00291, seguidas do modelo de duas etapas, 0,00237, e o modelo de uma etapa, 0,00004.

Como mostrado na Seção 3.5.1, no modelo de uma etapa é considerado que a taxa

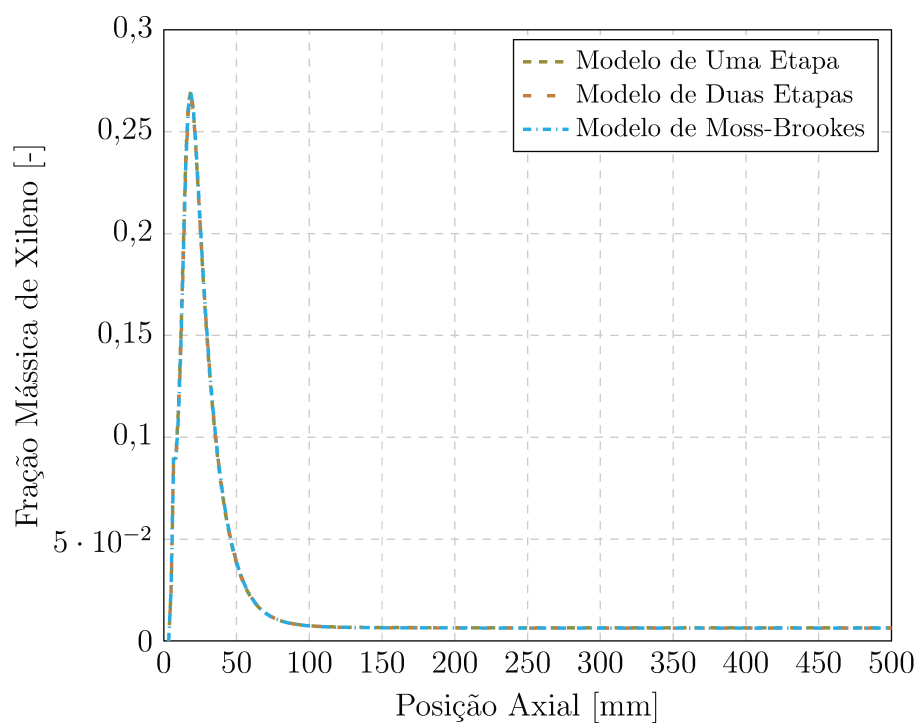


Figura 37 – Resultado da fração mássica de p-xileno ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de Uma Etapa, Duas Etapas e Moss-Brookes.

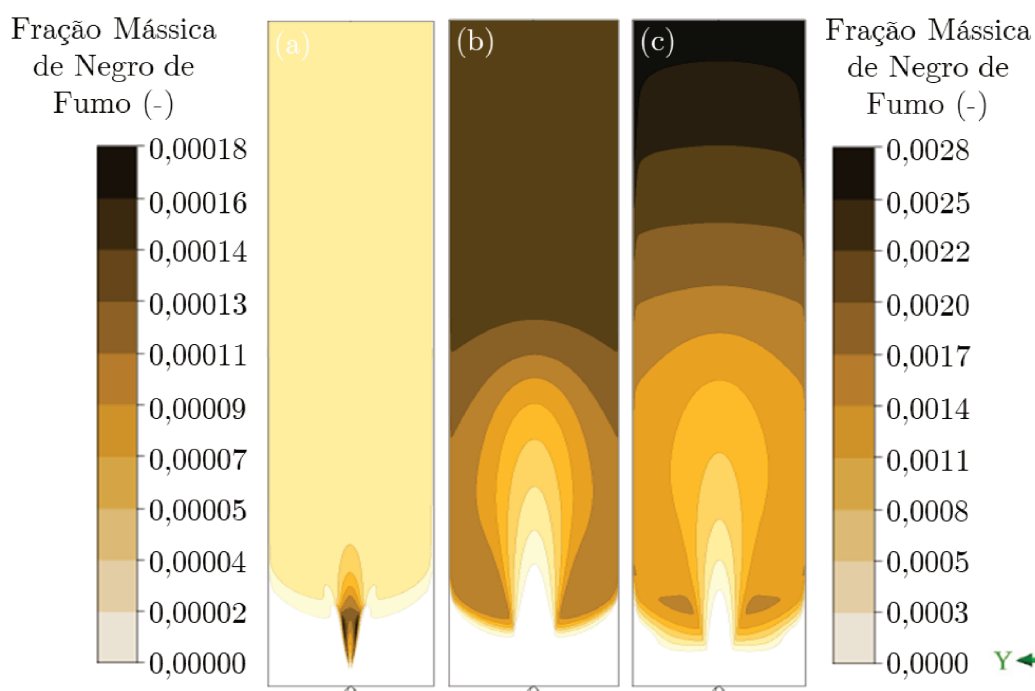


Figura 38 – Mapas da fração mássica de negro de fumo para os modelos de (a) Uma Etapa, (b) Duas Etapas e (c) Moss-Brookes.

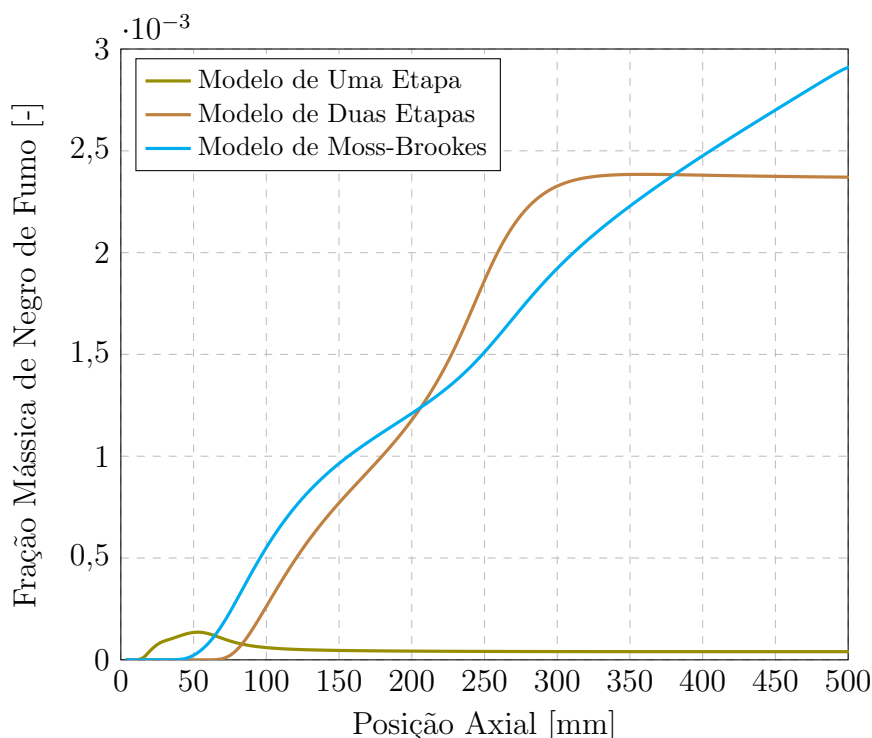


Figura 39 – Resultado da fração mássica do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de Uma Etapa, Duas Etapas e Moss-Brookes.

de formação do negro de fumo depende apenas de um termo de Arrhenius, e a formação do negro de fumo a partir de núcleos radicais não é considerada (Equação 3.48). O termo de Arrhenius é diretamente dependente da temperatura e, indiretamente dependente da concentração do combustível. Desse modo, como nas regiões abaixo de 100 mm do reator tem-se as maiores temperaturas e concentrações de p-xileno, como pode ser visto nas Figuras 36 e 37, respectivamente, a fração mássica de negro de fumo para o caso em que o modelo de uma etapa é empregado aumenta mais do que em todos os outros casos, atingindo um valor máximo de 0,000136 na região de aproximadamente 50 mm acima do bico injetor. Como a máxima fração mássica de negro de fumo é alcançada em regiões mais baixas do reator, e como a fração mássica de oxigênio é alta o suficiente para levar a uma oxidação adicional do negro de fumo formado nesta região, conforme ilustrado na Figura 40, tem-se uma competição do negro de fumo com o combustível não queimado pelas moléculas de oxigênio, de acordo com a Equação (3.52). Assim, a taxa líquida de formação de negro de fumo para o modelo de uma etapa é resultante da competição entre a formação das partículas de negro de fumo e sua posterior oxidação, devido as altas concentrações de oxigênio nas baixas regiões do reator. Em regiões acima de 100 mm do reator, a quantidade de oxigênio é quase nula (Figura 40), mas, em contrapartida, a concentração do combustível também é, além de se ter uma redução nos valores da temperatura. Desse modo, a fração mássica do negro de fumo para o modelo de uma etapa atinge seu valor mínimo nas regiões acima de 100 mm do reator, como pode ser visto na

Figura 39, mantendo tal valor constante até a saída do reator.

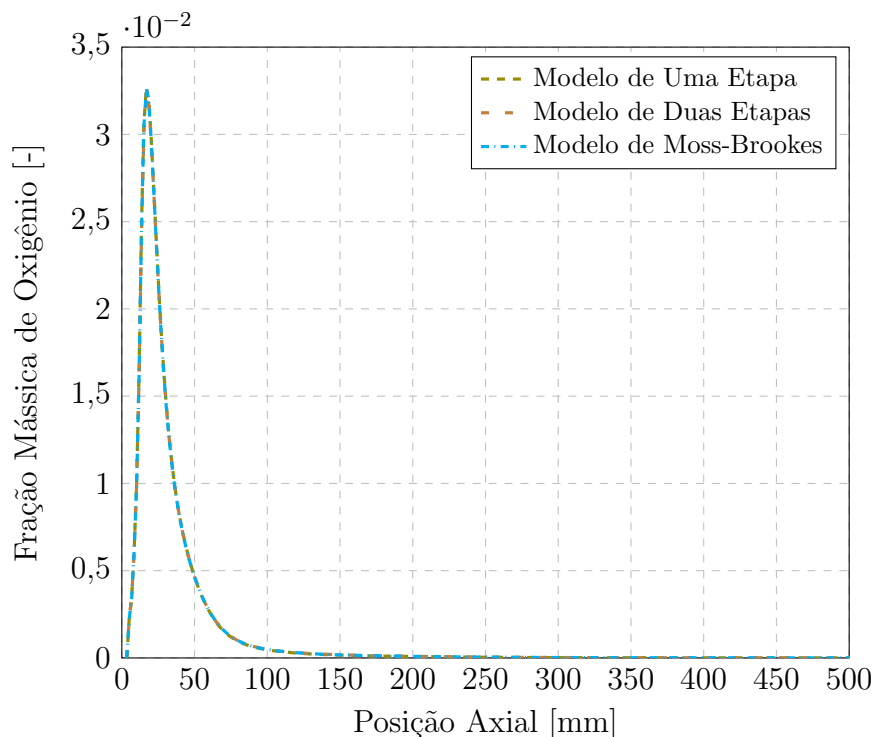


Figura 40 – Resultado da fração mássica de oxigênio ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de Uma Etapa, Duas Etapas e Moss-Brookes.

Para o caso em que o modelo de duas etapas foi empregado, o mecanismo de formação do negro de fumo predominante em alturas inferiores a 100 mm acima do bico injetor é o mecanismo representado na Equação (3.57), o qual descreve a formação espontânea de núcleos radicais a partir das moléculas formadas após a pirólise do combustível. Este mecanismo é predominante porque esta é a região do reator na qual as maiores temperaturas e concentração do combustível estão presentes, haja vista que tal mecanismo é diretamente proporcional a tais grandezas.

A Figura 41 ilustra as taxas de formação espontânea (nucleação), ramificação em cadeia, terminação e oxidação dos núcleos radicais, bem como a taxa total, para o modelo de duas etapas, de acordo com as Equações (3.56) e (3.58). É possível observar que a taxa de formação espontânea de núcleos radicais atinge um valor máximo a 50 mm acima do bico injetor. Isso ocorre porque, conforme já mencionado, nessa região encontram-se as maiores temperaturas (aproximadamente 2500 K), bem como as maiores concentrações de combustível. É possível observar também que nessa região, embora tem-se a oxidação dos núcleos radicais, essa taxa é uma ordem de grandeza menor do que a taxa de nucleação e, desse modo, a nucleação é predominante. Como os núcleos radicais são responsáveis pela formação das primeiras partículas de negro de fumo, observa-se na região entre 50 e 100 mm acima do bico injetor, o começo do crescimento da fração mássica de negro de fumo, como pode ser visto na Figura 39.

A reação adicional de ramificação em cadeia (segundo termo do lado direito da Equação 3.56) dos núcleos radicais formados é responsável por aumentar a concentração numérica dos núcleos radicais em alturas acima de 100 mm do bico injetor, que é a região na qual esta taxa começa a crescer. Devido a ramificação em cadeia, tem-se um acúmulo contínuo de núcleos radicais com alturas mais elevadas que, juntamente com a passagem da área de recirculação em aproximadamente 250 mm do reator, levam a um máximo na concentração do número de núcleos, como pode ser observado na Figura 42, a qual ilustra a concentração normalizada de núcleos radicais para o modelo de duas etapas ao longo do eixo de simetria do reator. Como as taxas da ramificação em cadeia e da terminação dos núcleos radicais devido a coagulação dos mesmos com as partículas de negro de fumo (último termo do lado direito da Equação 3.56) são diretamente proporcionais à concentração dos núcleos radicais, as mesmas atingem seus valores máximos na altura de 250 mm acima do bico injetor, como pode ser visto na Figura 41.

Como a fração mássica de negro de fumo formada também é, de acordo com a Equação (3.54), proporcional à concentração dos núcleos radicais, as taxas de formação das partículas de negro de fumo a partir desses núcleos (primeiro termo do lado direito da Equação 3.54) e a perda de massa do negro de fumo devido a reação do carbono com os núcleos radicais (segundo termo do lado direito da Equação 3.54) atingem, da mesma forma, seus valores máximo nessa região do reator, como pode ser visto na Figura 43, que ilustra as taxas de formação, terminação, oxidação e a taxa total das partículas de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator. Analisando a Figura 43, conclui-se que a taxa de formação das partículas de negro de fumo é uma ordem de grandeza maior que a taxa de terminação, o que explica o crescimento da fração mássica visualizado na Figura 39. É possível observar também na Figura 43 que a taxa de oxidação do negro de fumo começa a decrescer nas regiões após 100 mm do bico injetor e que a mesma é quase nula a 250 mm acima do bico injetor, indicando que, nessa região, a taxa de formação das partículas se sobrepõe também a taxa de oxidação.

Em alturas acima de 250 mm, a concentração dos núcleos radicais começa a cair, conforme ilustrado na Figura 42, o que faz com que a taxa da reação em ramificação em cadeia, bem como a taxa da formação das partículas de negro de fumo a partir dos núcleos radicais também decresçam até se tornarem nulas em regiões próximas a 350 mm do reator. Desse modo, a fração mássica de negro de fumo atinge o valor máximo na altura de 350 mm acima do bico injetor e mantém este valor praticamente constante até a saída do reator.

No modelo de Moss-Brookes, os núcleos radicais formados são considerados como partículas de negro de fumo imediatamente após a sua formação, desse modo, analisando a Figura 39, é possível concluir que a fração mássica de negro de fumo para o modelo de Moss-Brookes começa a crescer a uma altura de aproximadamente 50 mm acima do bico

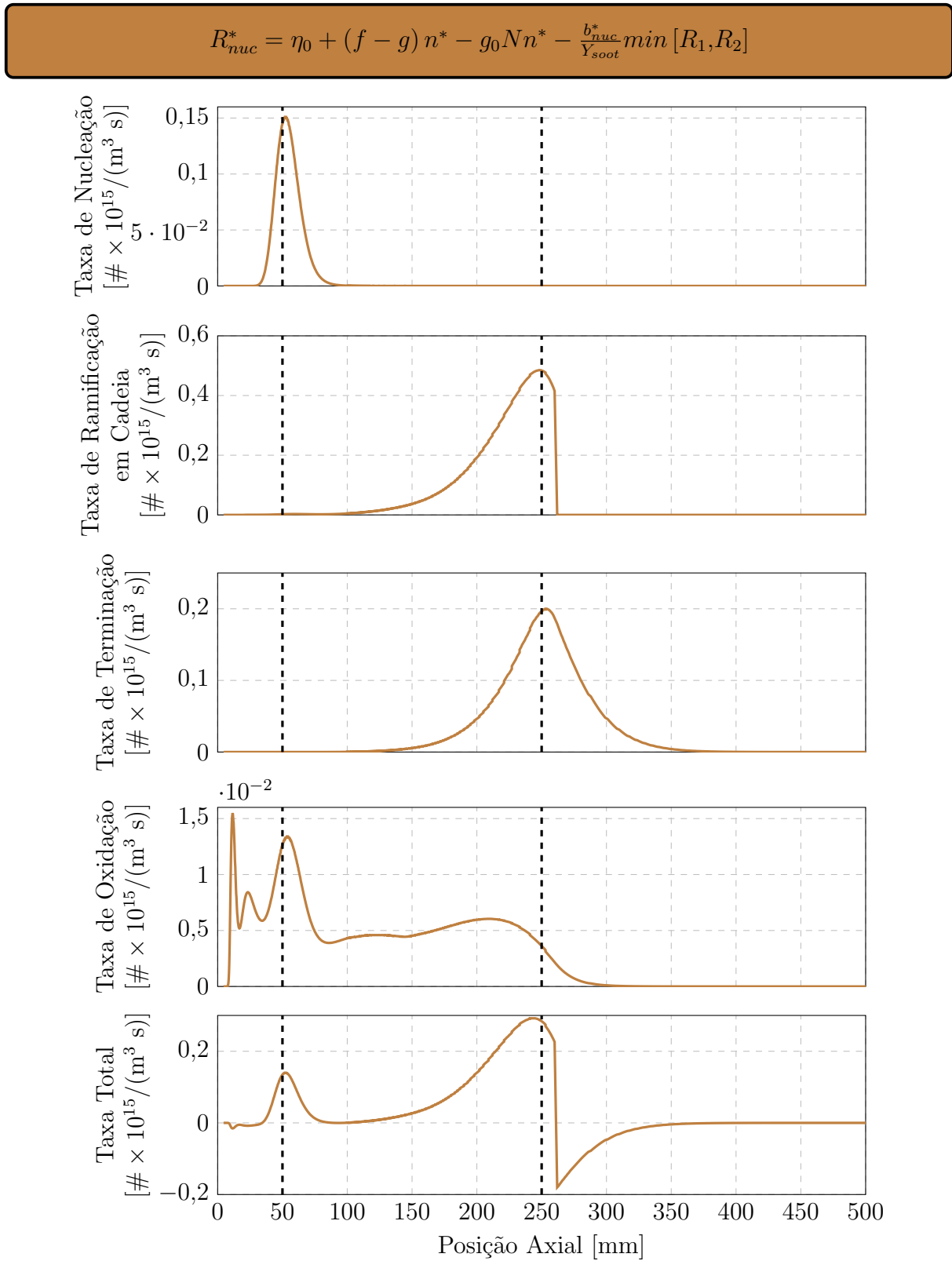


Figura 41 – Taxas de nucleação, ramificação em cadeia, terminação e oxidação dos núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas.

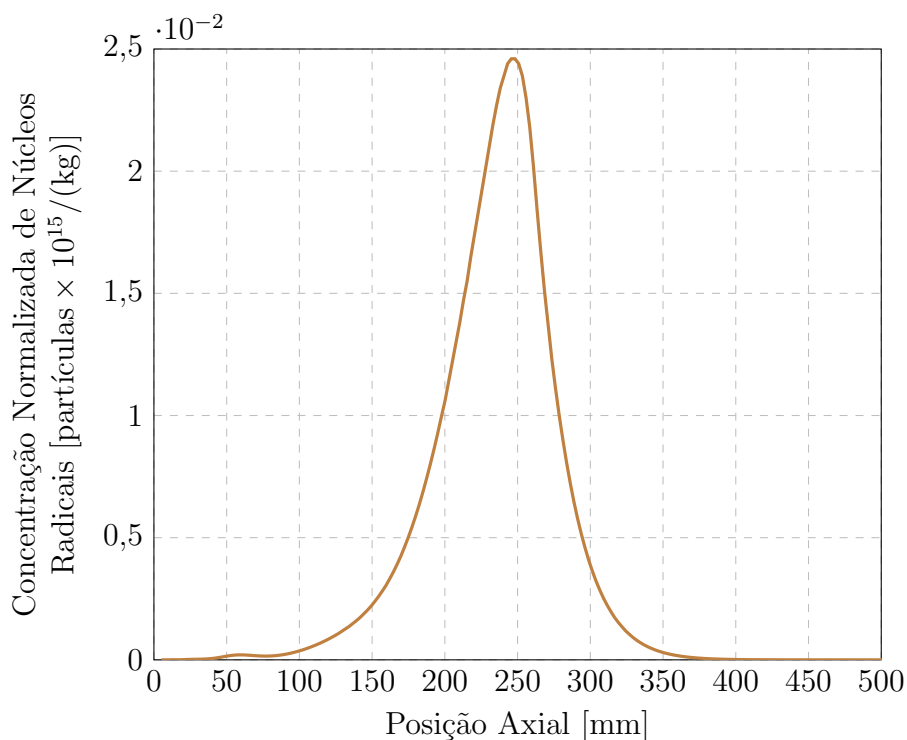


Figura 42 – Concentração normalizada de núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas.

injetor devido ao fato de que, nessa região, a taxa de formação dos núcleos radicais atinge seu valor máximo, como pode ser visto na Figura 44, que ilustra as taxas de nucleação e coagulação dos núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator. De acordo com a Figura 44, a taxa de coagulação dos núcleos radicais apresenta uma ordem de grandeza menor que a taxa de nucleação. Assim, a taxa de nucleação nessa região se sobressai em relação a taxa de coagulação, a qual é responsável por reduzir a quantidade de núcleos radicais. A taxa de nucleação dos núcleos radicais atinge seu valor máximo próximo a 50 mm acima do bico injetor porque o precursor do negro de fumo, definido como sendo o p-xileno (Equação 3.64), apresenta altas frações mássicas nas regiões inferiores do reator.

As taxas de nucleação mássica, crescimento superficial e oxidação do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator são apresentadas na Figura 45. É possível observar que a taxa de nucleação de massa do negro de fumo também apresenta valor máximo próximo a 50 mm acima do bico injetor, entretanto, a taxa de oxidação nessa região do reator é bem maior (três ordens de grandeza) que a taxa de nucleação.

A partir de 50 mm do bico injetor, a fração mássica do negro de fumo para o modelo de Moss-Brookes cresce a uma taxa quase constante até o final do reator. Embora a temperatura e a concentração do número de partículas de negro de fumo (através da coagulação, de acordo com a Equação 3.65) estejam diminuindo com alturas crescentes do reator, e as mesmas sejam responsáveis por determinarem a massa de negro de fumo formada de acordo com as Equações (3.64) e (3.62), o aumento da fração mássica é quase

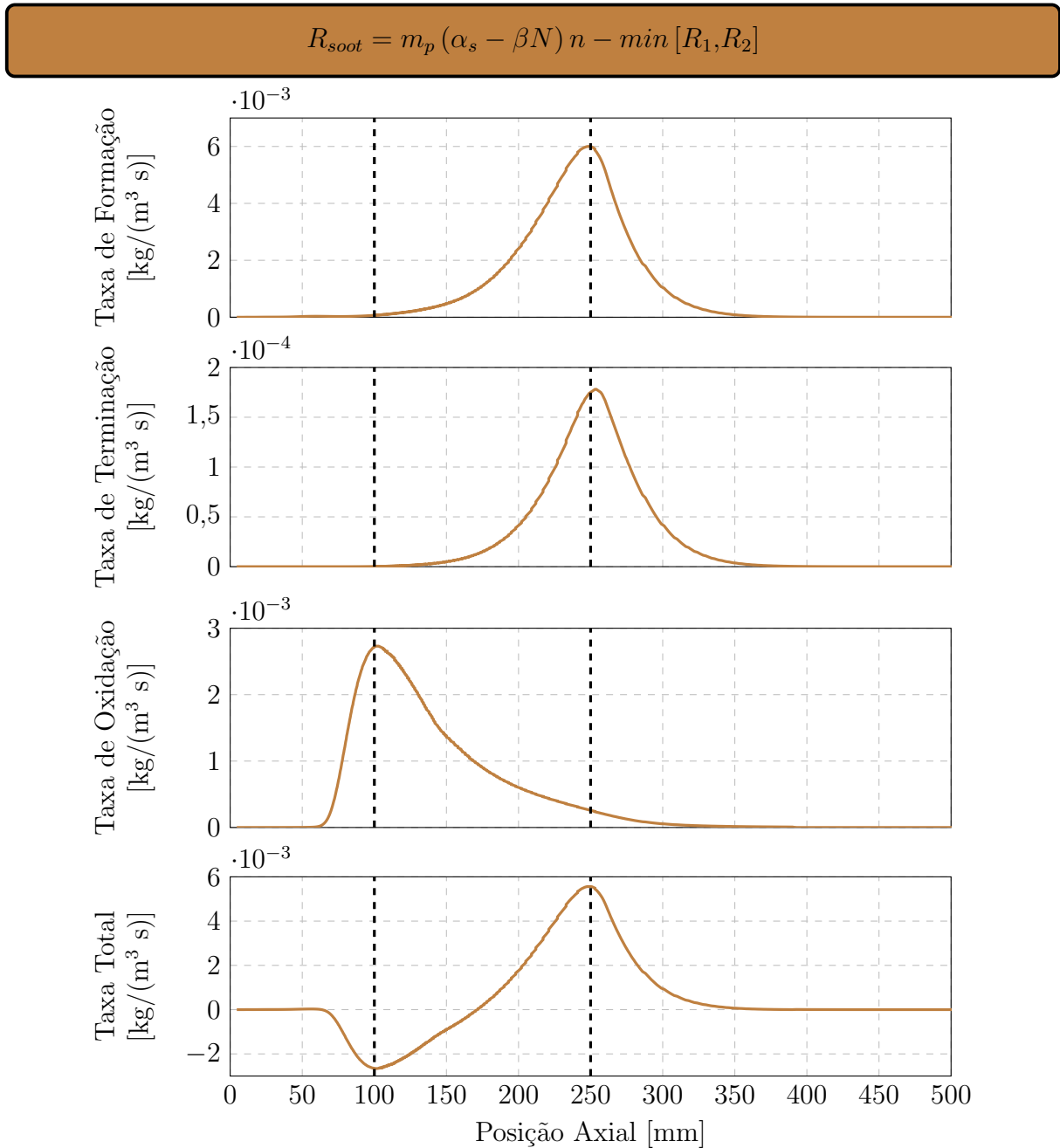


Figura 43 – Taxas de formação, terminação e oxidação do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas.

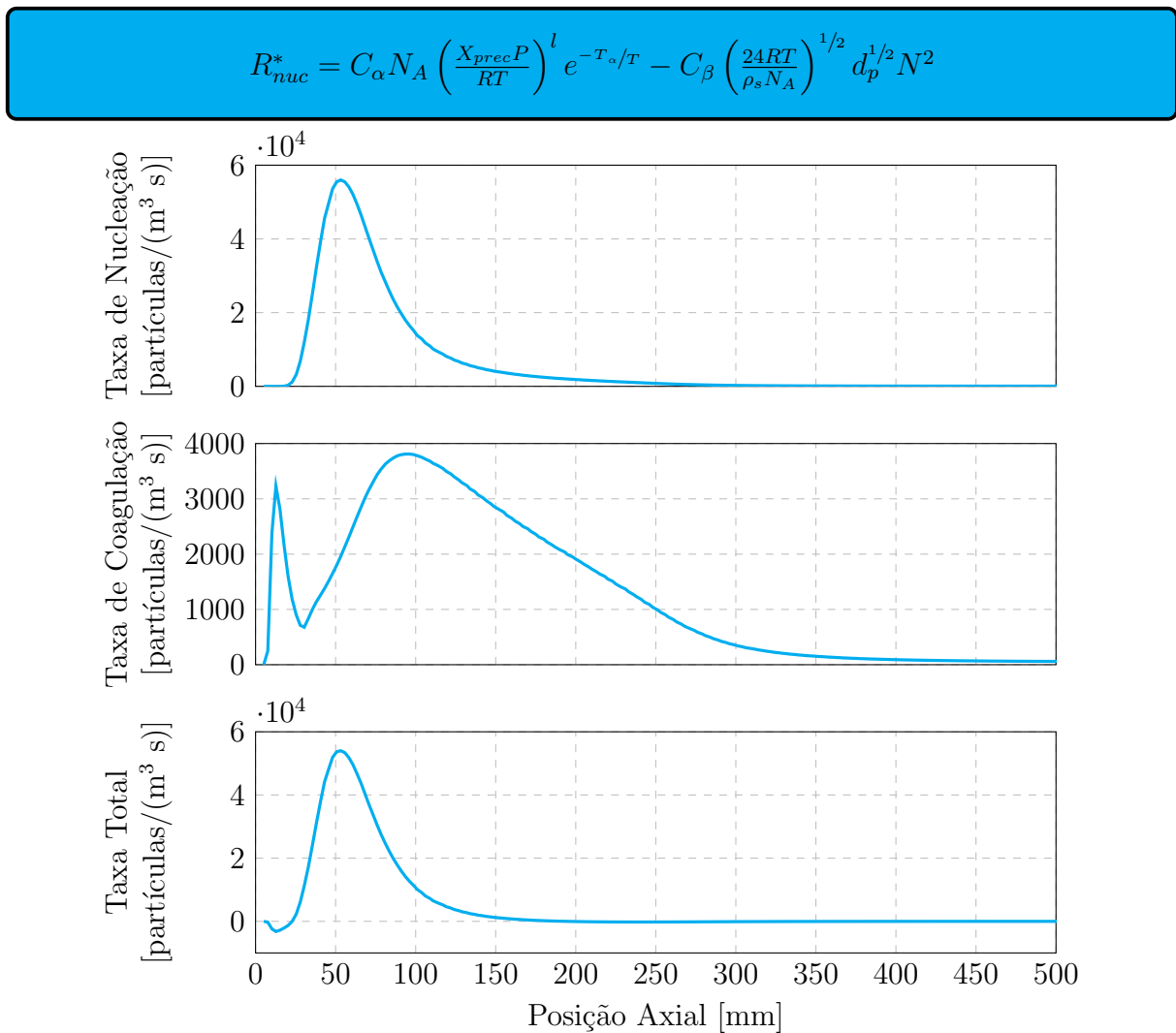


Figura 44 – Taxas de nucleação e coagulação dos núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de Moss-Brookes.

constante. Isso ocorre porque a taxa de crescimento superficial, de acordo com a Figura 45, começa a crescer e a se sobrepôr as demais taxas em regiões mais altas do reator.

O fluxo mássico do negro de fumo na saída do reator para os três modelos testados é mostrado na Tabela 28. É possível observar que, como esperado, o maior valor do fluxo mássico de negro de fumo na saída do reator foi obtido com o modelo de Moss-Brookes, 11,732 g/(h), seguido dos modelos de duas etapas, 8,741 g/(h) e de uma etapa, 0,161 g/(h).

5.3.1 Comparação do Modelo Desenvolvido com o Modelo de Duas Etapas

Nessa seção, os resultados obtidos com o modelo desenvolvido e implementado para o Caso 6 são apresentados. Como o modelo desenvolvido é baseado no modelo de duas etapas, os resultados desses dois modelos são comparados (Casos 4 e 6). O modelo de radiação das nanopartículas de negro de fumo inicialmente implementado é o modelo

$$R_{soot} = C_{\alpha} M_P \left(\frac{X_{prec} P}{RT} \right)^l e^{-T_{\alpha}/T} + C_{\gamma} \left(\frac{X_{sgs} P}{RT} \right)^{mb} e^{-T_{\alpha}/T} \left[(\pi N)^{1/3} \left(\frac{6M}{\rho_s} \right)^{2/3} \right]^n - C_{oxid} C_{\omega s} \eta_{coli} \left(\frac{X_{OH} P}{RT} \right) \sqrt{T} (\pi N)^{1/3} \left(\frac{6M}{\rho_s} \right)^{2/3}$$

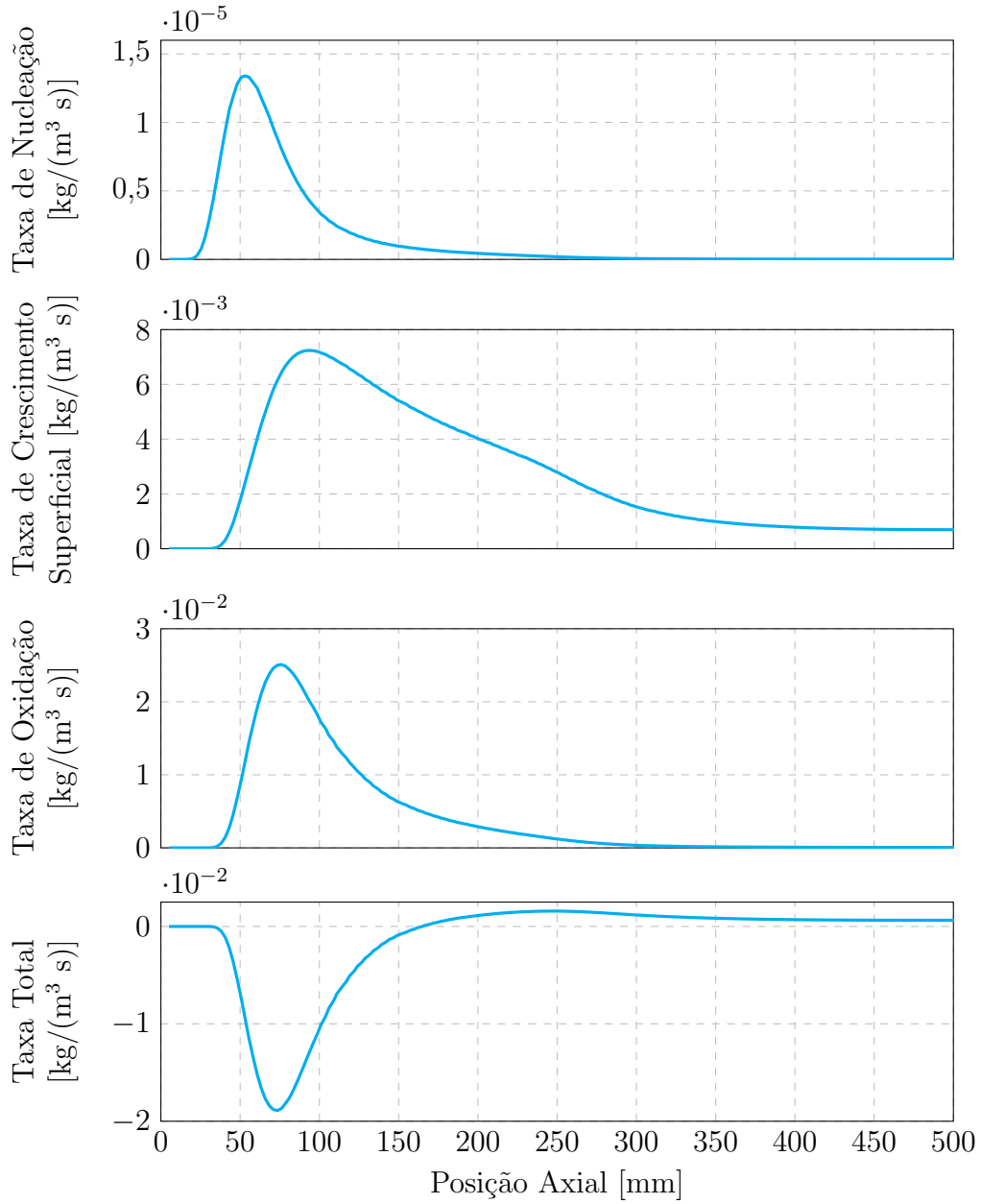


Figura 45 – Taxas de nucleação, crescimento superficial e oxidação do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de Moss-Brookes.

Tabela 28 – Fluxo mássico de negro de fumo na saída do reator para os modelos de Uma Etapa, Duas Etapas e Moss-Brookes.

Caso	Modelo de Negro de Fumo	Fluxo Mássico na Saída do Reator [g/(h)]
3	Modelo de Uma Etapa	0,161
4	Modelo de Duas Etapas	8,741
5	Modelo de Moss-Brookes	11,732

proposto por Sazhin (1994), haja vista que este é o modelo considerado pelo *Fluent* no modelo de duas etapas.

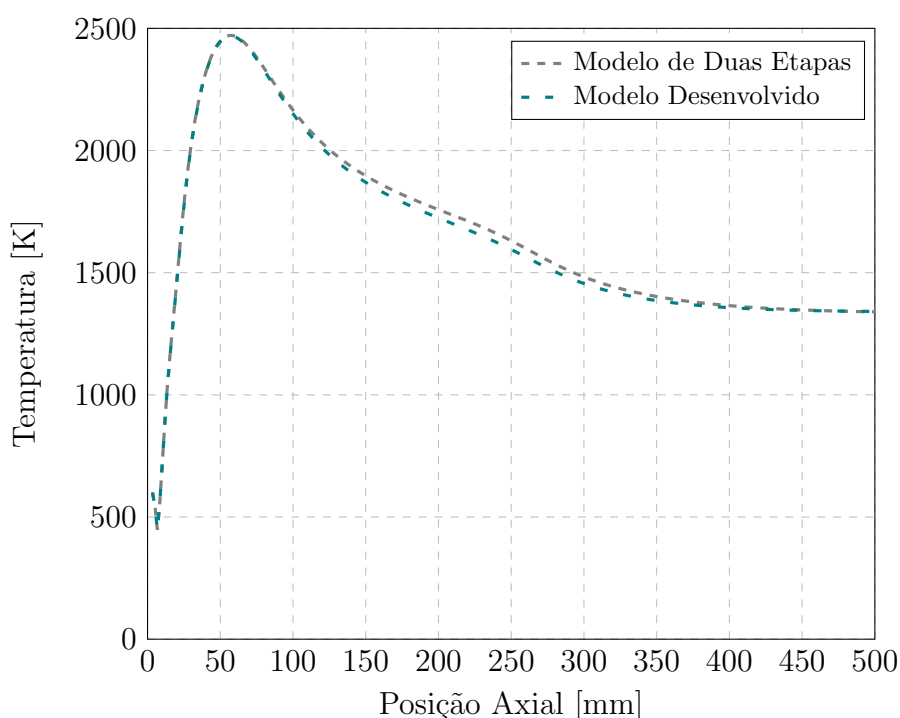


Figura 46 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas e o modelo desenvolvido.

Os perfis de temperatura obtidos com os dois modelos são ilustrados na Figura 46. É possível observar pouca variação entre os perfis. Além disso, a temperatura obtida na saída do reator para os dois modelos foi a mesma, aproximadamente 1340 K.

Os resultados referentes a fração mássica do negro de fumo, tanto para o mapa da fração mássica quanto para os resultados ao longo do eixo de simetria do reator, podem ser encontrados nas Figuras 47 e 48, respectivamente. O perfil de crescimento da fração mássica na metade inferior do reator (< 250 mm) é similar para os dois casos. Isso pode ser causado pelos mecanismos de formação espontânea e de ramificação em cadeia dos núcleos radicais que são governantes na metade inferior do reator, e são considerados em ambos os modelos. Embora o perfil de crescimento seja similar, as frações mássicas obtidas com o modelo desenvolvido foram maiores do que as obtidas com o modelo de duas etapas.

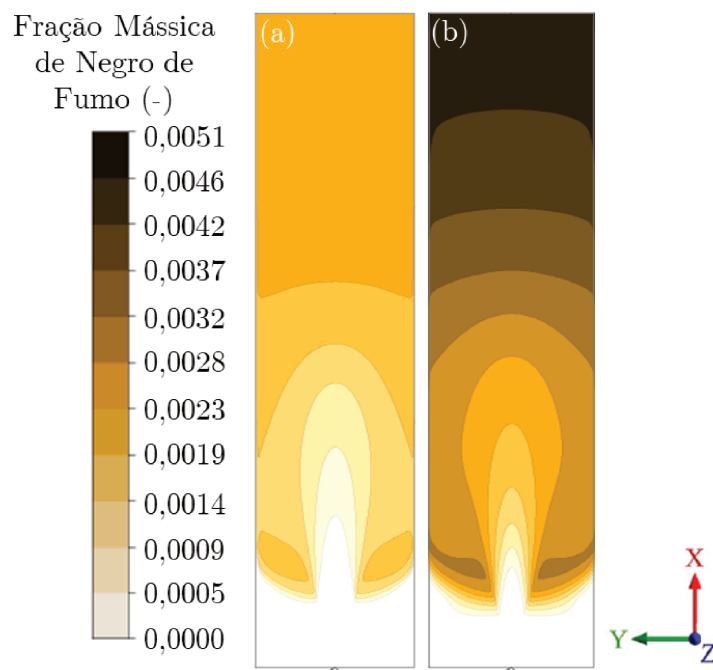


Figura 47 – Mapa da fração mássica do negro de fumo para (a) modelo de duas etapas e (b) modelo desenvolvido.

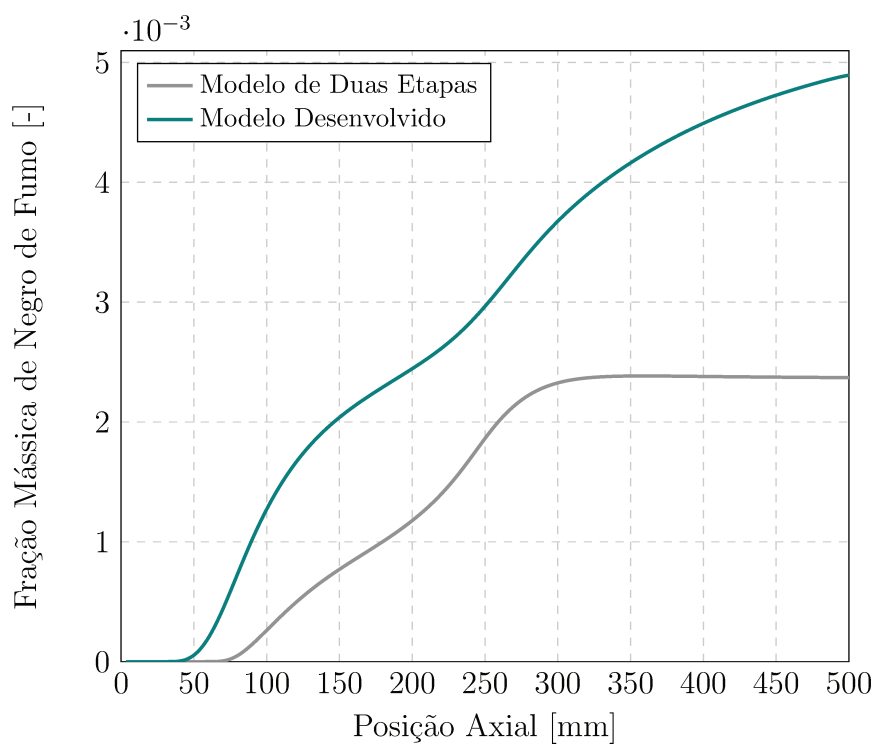


Figura 48 – Resultado da fração mássica do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas e o modelo desenvolvido.

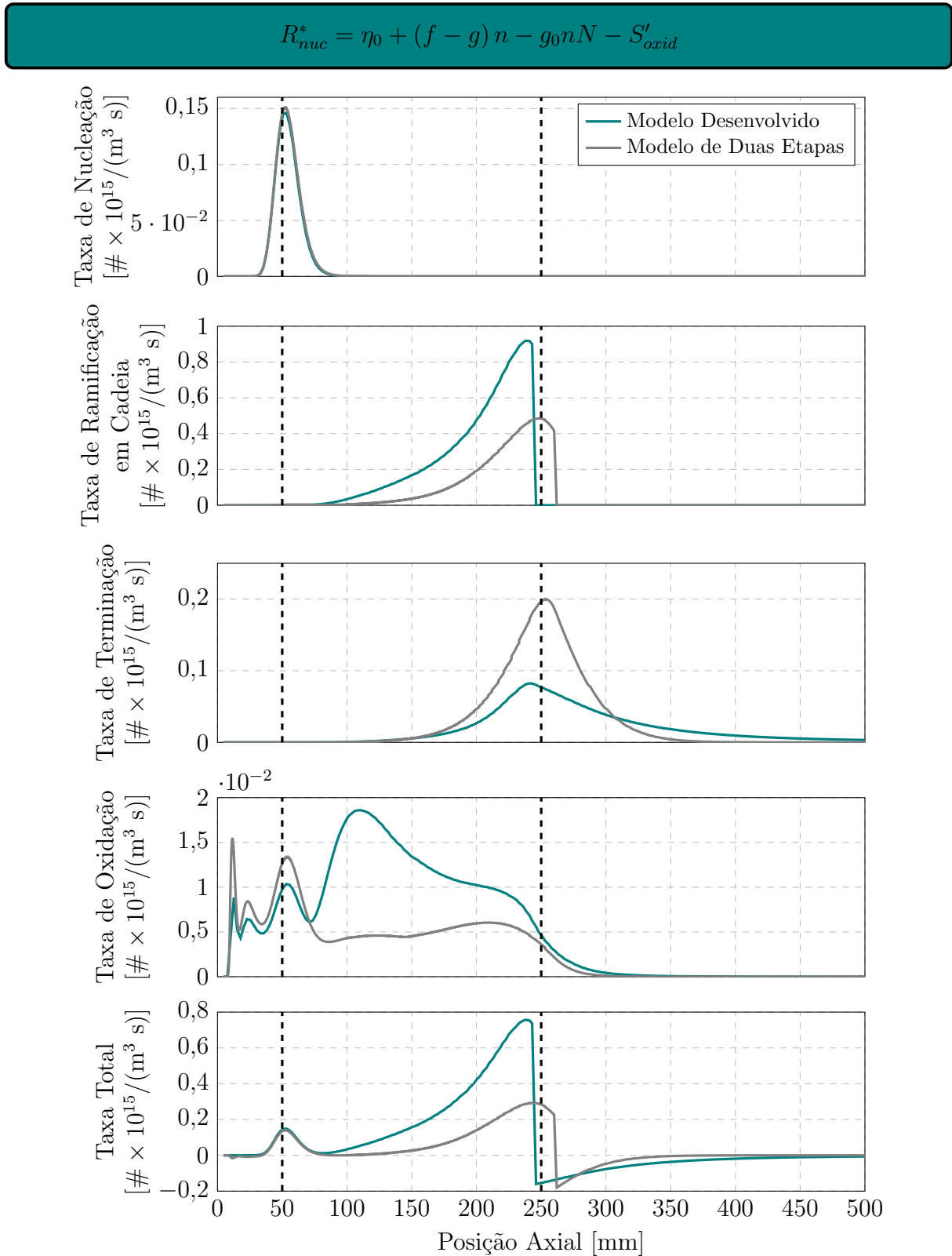


Figura 49 – Taxas de nucleação, ramificação em cadeia, terminação e oxidação dos núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo de duas etapas e o modelo desenvolvido.

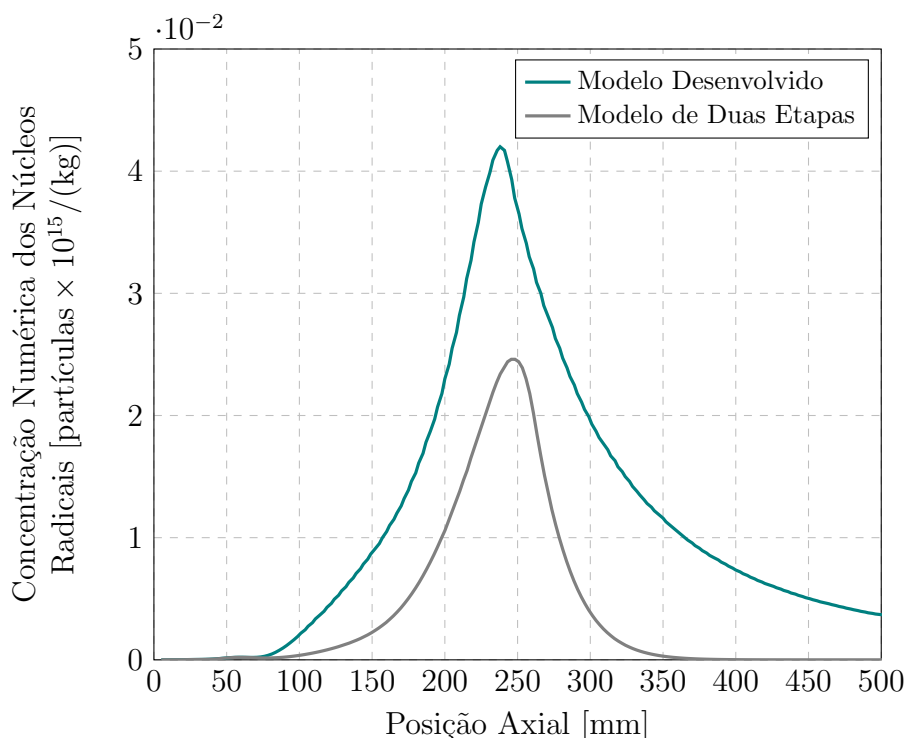


Figura 50 – Concentração numérica dos núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo desenvolvido e para o modelo de duas etapas.

Isso ocorre porque a taxa de ramificação em cadeia dos núcleos radicais para o modelo desenvolvido é maior do que a do modelo de duas etapas, como pode ser visto na Figura 49, a qual agrupa as taxas de nucleação, ramificação em cadeia, terminação, oxidação, bem como a taxa total, dos núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 4 e 6.

A reação adicional de ramificação em cadeia dos núcleos radicais formados é responsável por aumentar a sua concentração numérica em alturas acima de 100 mm do bico injetor, haja vista que, após essa região, a taxa de ramificação começa a crescer, como pode ser visto na Figura 49. Comparando com a taxa obtida com o modelo de duas etapas, é possível concluir que a taxa do modelo desenvolvido é quase o dobro. Isso ocorre porque a concentração numérica dos núcleos radicais, de acordo com a Figura 50, a qual ilustra a concentração numérica dos núcleos radicais ao longo do eixo de simetria do reator, também é quase o dobro do que a obtida com o modelo de duas etapas. Além disso, o crescimento superficial das partículas de negro de fumo, que é responsável por aumentar a fração mássica, começa a acontecer em alturas superiores a 50 mm do bico injetor, como pode ser visto na Figura 51, que agrupa as taxas de crescimento superficial, nucleação e oxidação das partículas de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator.

As maiores frações mássicas obtidas na metade inferior do reator com o modelo desenvolvido também podem ser explicadas pelo emprego do modelo de oxidação diferente (modelo de Nagle e Strickland-Constable (1962)), Equação (3.70), do usado no modelo de

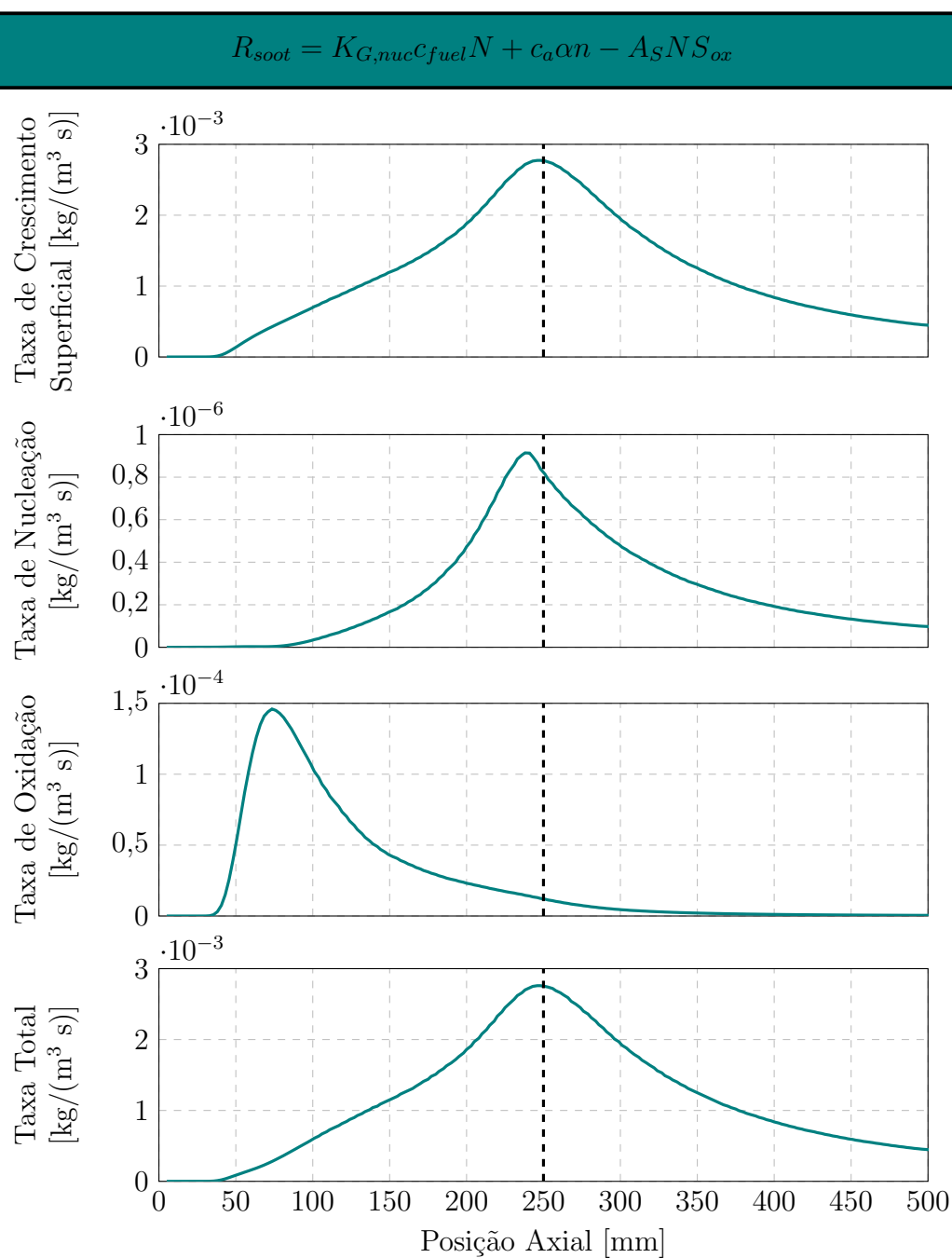


Figura 51 – Taxas de crescimento superficial, nucleação e oxidação do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo desenvolvido.

duas etapas (taxa de combustão de Magnussen e Hjertager (1977)). A ordem de grandeza da taxa de oxidação obtida com esse modelo é duas vezes menor do que aquela obtida com o modelo de duas etapas, de acordo com a Figura 51. Por fim, o aumento contínuo da fração mássica de negro de fumo na metade superior do reator provém do termo de crescimento superficial, de acordo com a Equação (3.68), que não é considerado no modelo de duas etapas. Esse termo é diretamente relacionado a concentração do combustível e, como nem todo combustível é queimado, devido a combustão incompleta, na metade superior do reator existe uma certa quantidade de p-xileno, o que favorece o crescimento superficial.

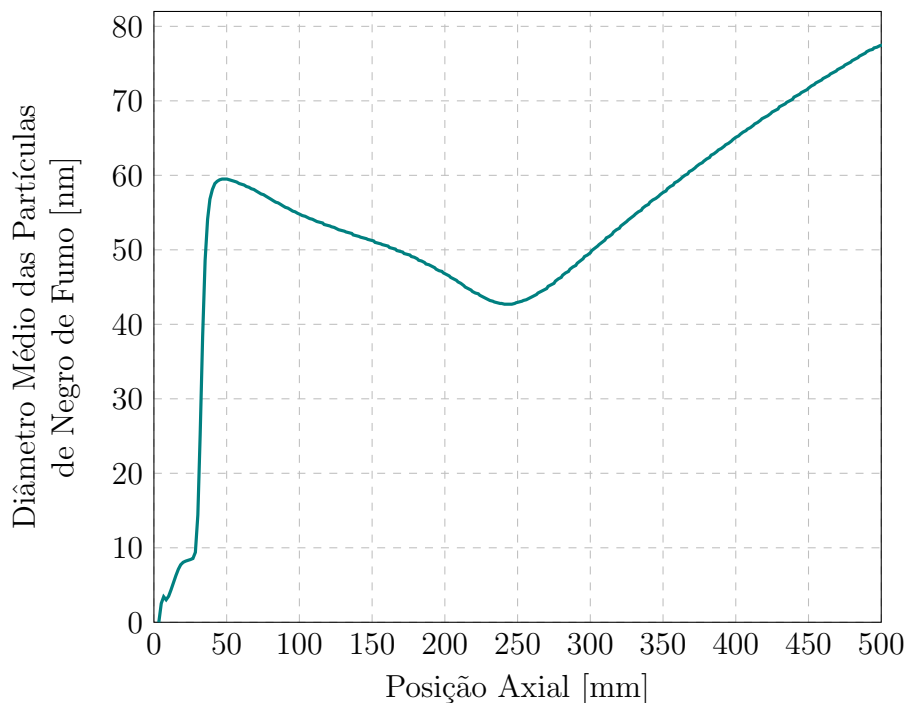


Figura 52 – Diâmetro médio das partículas de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo desenvolvido.

Outra diferença do modelo desenvolvido frente ao modelo de duas etapas (bem como aos demais modelos avaliados), é que o diâmetro da partícula do negro de fumo é considerado como um parâmetro variável. A fração mássica de negro de fumo calculada pelo modelo de duas etapas é baseada em um diâmetro fixo de partícula (22 nm) (ANSYS, 2011). No modelo desenvolvido, uma equação de transporte adicional para a concentração numérica do negro de fumo (N) é resolvida para possibilitar o cálculo do diâmetro médio das partículas de negro de fumo em cada célula do domínio computacional, o qual é dado, de acordo com Boulanger et al. (2007), por:

$$D_i = \left(\frac{6\rho Y_{soot,i}}{\pi\rho_s N_i} \right)^{1/3}. \quad (5.1)$$

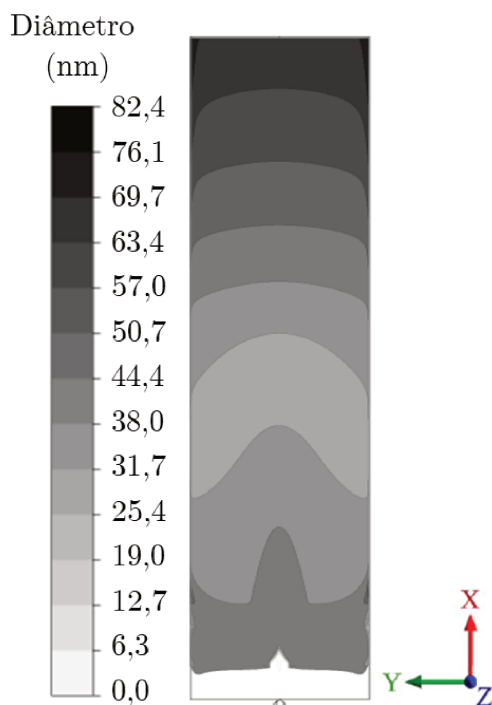


Figura 53 – Mapa do diâmetro médio das partículas de negro de fumo para o modelo desenvolvido.

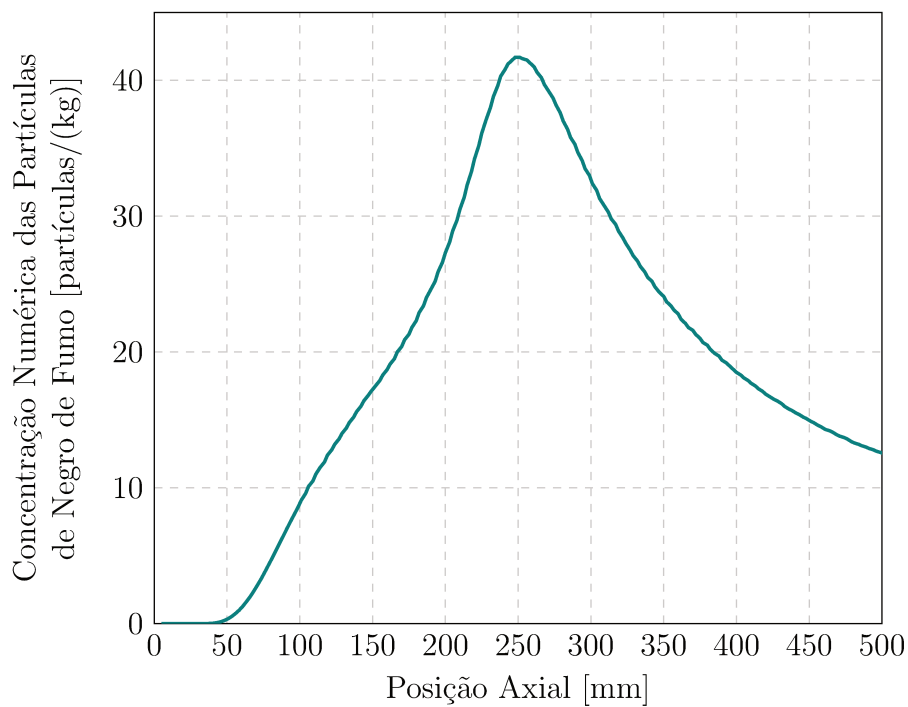


Figura 54 – Concentração numérica das partículas de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para o modelo desenvolvido.

As Figuras 52 e 53 ilustram, respectivamente, o diâmetro médio das partículas de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator e o mapa do diâmetro médio. É possível observar que o diâmetro das partículas aumenta, conforme a nucleação e o crescimento superficial começam a ocorrer, até 50 mm acima do bico injetor, atingindo seu primeiro pico. Após essa região, a oxidação das partículas é intensificada, devido as altas concentrações de oxigênio, o que reduz o diâmetro das partículas, haja vista que a oxidação é responsável por diminuir o tamanho das partículas formadas. O tamanho das partículas decresce continuamente até 250 mm acima do bico injetor. Isso ocorre porque, a concentração numérica de partículas de negro de fumo atinge seu valor máximo nessa região, como pode ser visto na Figura 54, e, de acordo com a Equação (5.1), o diâmetro é inversamente proporcional a N . Como após 250 mm a concentração numérica começa a diminuir, o diâmetro das partículas aumenta continuamente até a saída do reator, atingindo o valor de 77,5 nm.

Para o presente estudo, cujo objetivo é a avaliar a formação do negro de fumo, empregando p-xileno líquido como combustível, em reatores FSP, após a comparação dos resultados obtidos com os modelos de formação empregados, é possível concluir que o modelo desenvolvido é o que melhor atende a esse propósito. Isso porque, como já mencionado, nos modelos de uma e duas etapas a química e a física do processo de formação de negro de fumo foram simplificadas, e aproximações empíricas foram empregadas. Já o modelo de Moss-Brookes, apesar de conter um termo referente ao crescimento superficial das partículas e de ser, teoricamente, mais completo que os demais modelos tradicionais disponíveis no *Fluent*, foi desenvolvido para aplicações em chamas laminares, apresentado, portanto, limitações para aplicações nas chamas estudadas neste trabalho (chamas turbulentas difusivas). O modelo desenvolvido apresenta a vantagem de fornecer o diâmetro médio das partículas formadas no interior do reator, e tal dado é fundamental quando se trata de aplicações em baterias. Além disso, o modelo desenvolvido pode ser empregado em chamas turbulentas e o mesmo leva em consideração a física e a química do processo de formação de negro de fumo. Contudo, o modelo desenvolvido precisa ser validado experimentalmente e calibrado para o combustível específico.

5.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA RADIAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE NEGRO DE FUMO

Nesta seção é realizada a avaliação do efeito da radiação das partículas de negro de fumo. Para tanto, o modelo desenvolvido foi empregado desconsiderando-se o efeito da radiação das partículas do negro de fumo e considerando o efeito da radiação através do emprego do modelo proposto por Sazhin (1994), Casos 7 e 6, respectivamente. Em seguida, os modelos de radiação do negro de fumo propostos na literatura, bem como a forma de implementação desses modelos são avaliados (Casos 6, 8, 9, 10 e 11).

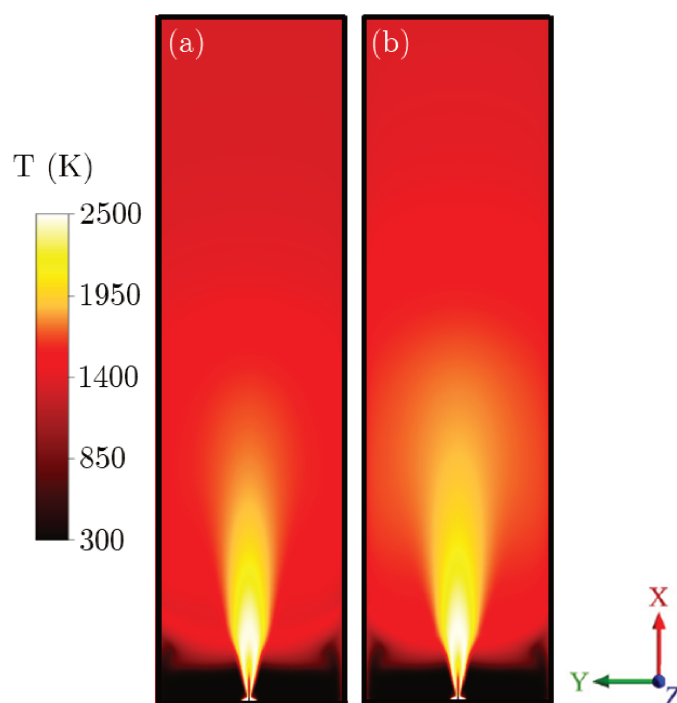


Figura 55 – Perfil de temperatura para o modelo desenvolvido (a) considerando o efeito da radiação através do modelo proposto por Sazhin (1994) e implementado via coeficiente de absorção e (b) desconsiderando a radiação.

A Figura 55 ilustra o perfil de temperatura para os casos em que o modelo desenvolvido foi empregado considerando o efeito da radiação das partículas do negro de fumo através do emprego do modelo proposto por Sazhin (1994), e implementado via coeficiente de absorção efetivo, e desconsiderando-se o efeito da radiação. É possível observar que a presença das partículas de negro de fumo afeta a luminosidade da chama, devido a transferência de calor por radiação. Além disso, o espalhamento do calor devido a radiação fica evidenciado na Figura 55.

A negligência do efeito da radiação das nanopartículas de negro de fumo pode levar a superestimação dos valores de temperatura da chama, como pode ser visto na Figura 55, que, por sua vez, influencia as taxas de formação e oxidação do negro de fumo. As taxas de nucleação, crescimento superficial e oxidação das partículas do negro de fumo, ao longo do eixo de simetria do reator, para os casos em que o efeito da radiação das partículas foi considerado e negligenciado, são mostradas na Figura 56. É possível observar que, de fato, a negligência do efeito da radiação das partículas de negro de fumo afeta diretamente as taxas de formação e oxidação, haja vista que, para todas as taxas, valores superestimados foram obtidos. Resultados similares foram reportados por Liu et al. (2001), que também observaram que a negligência do efeito da radiação das partículas aumenta as taxas de todos os processos do negro de fumo.

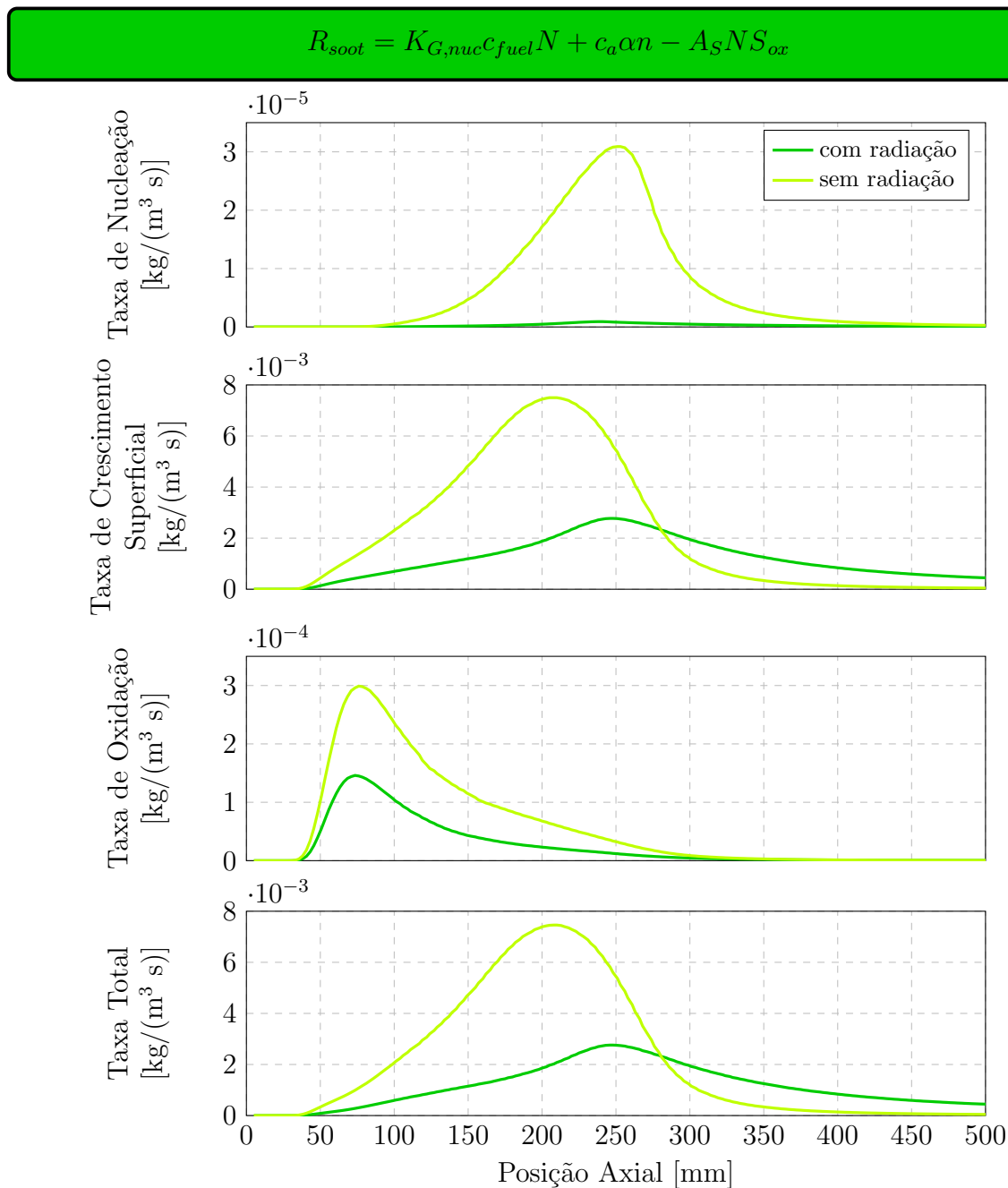


Figura 56 – Taxas de nucleação, crescimento superficial e oxidação do negro de fumo, ao longo do eixo de simetria do reator, para o modelo desenvolvido nos casos em que o efeito da radiação das partículas foi considerado e negligenciado.

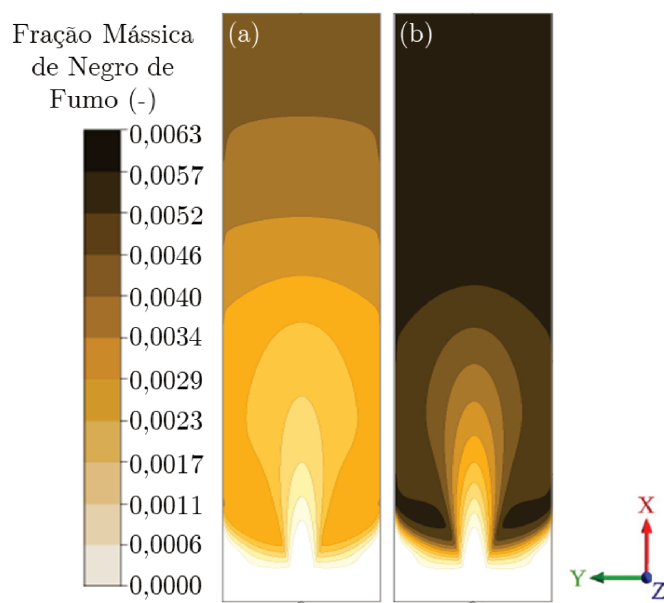


Figura 57 – Perfil da fração mássica do negro de fumo para o modelo desenvolvido (a) considerando o efeito da radiação através do modelo proposto por Sazhin (1994) e implementado via coeficiente de absorção e (b) desconsiderando a radiação.

Como as taxas de formação e oxidação do negro de fumo estão diretamente relacionadas com a fração mássica obtida, a superestimação dessas taxas provoca, conseqüentemente, a superestimação da quantidade de negro de fumo formado. De fato, analisando a Figura 57, a qual ilustra os mapas de fração mássica do negro de fumo para o modelo desenvolvido considerando o efeito da radiação e desconsiderando a radiação, observa-se a superestimação da quantidade de negro de fumo formado para o caso em que a radiação foi desconsiderada. Vale ressaltar, no entanto, que as conclusões obtidas no presente estudo precisam ser validadas através de dados experimentais.

5.4.1 Comparação dos Modelos de Radiação e da Forma de Implementação dos Modelos

Conforme mencionado, quando a formação do negro de fumo é calculada, o *Fluent* inclui, por padrão, o efeito da concentração de negro de fumo no coeficiente de absorção de radiação. O modelo generalizado do negro de fumo estima o efeito do mesmo na transferência de calor por radiação, através da determinação de um coeficiente de absorção efetivo para o negro de fumo. O coeficiente de absorção da mistura de negro de fumo e do gás é calculado como a soma dos coeficientes de absorção de gás puro e do negro de fumo puro. Desse modo, o coeficiente de absorção do negro de fumo foi calculado conforme proposto por Sazhin (1994) e Widmann (2003), e os resultados do perfil de temperatura,

do coeficiente de absorção, da fração mássica do negro de fumo e do diâmetro médio das partículas formadas são, primeiramente, apresentados.

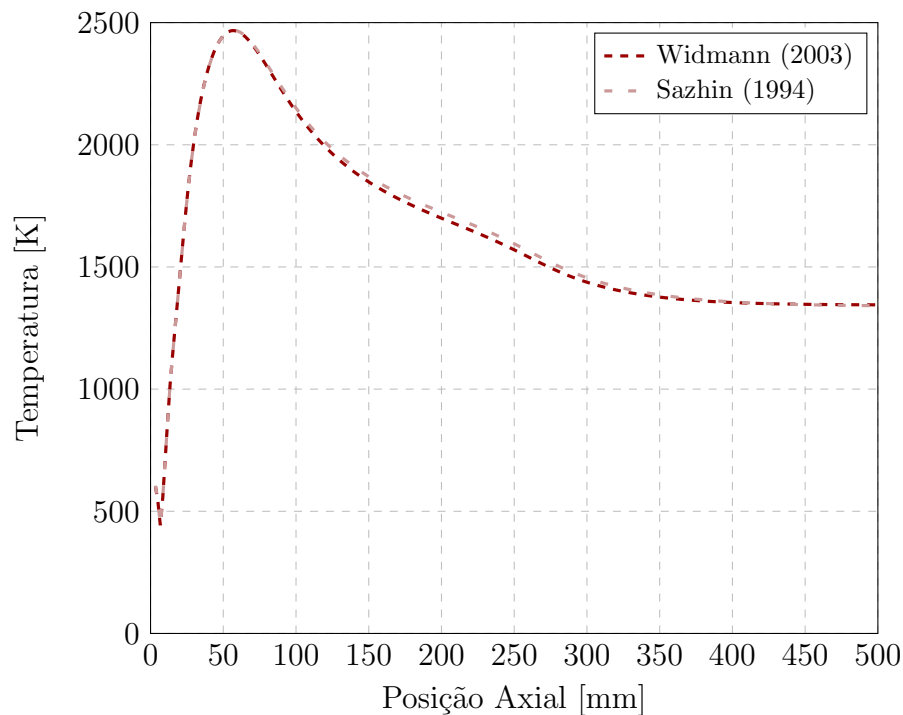


Figura 58 – Resultado do perfil de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003) e Sazhin (1994), calculado via coeficiente de absorção.

A Figura 58 ilustra o perfil de temperatura obtido com os dois modelos de radiação testados. É possível observar uma pequena variação no perfil de temperatura na região entre 150 e 300 mm do reator. A temperatura na zona de combustão, bem como na saída do reator, é praticamente a mesma nos dois casos.

Os valores dos coeficientes de absorção do negro de fumo calculados pelos dois modelos encontram-se dispostos na Figura 59. É possível observar que maiores valores foram obtidos, ao longo do eixo de simetria do reator, com o modelo de Widmann (2003), sendo que, na saída do reator, o valor do coeficiente de absorção do negro de fumo para tal modelo foi de 1,693 1/(m). Para o modelo de Sazhin (1994), o valor do coeficiente de absorção do negro de fumo na saída do reator foi de 1,096 1/(m), o que representa uma diferença relativa frente ao primeiro modelo de 54,47%. Essa diferença observada nos valores calculados do coeficiente de absorção é refletida no perfil da fração mássica de negro de fumo obtido com os modelos, como pode ser visto na Figura 60. Na saída do reator, tem-se uma fração mássica de 0,0049 para o modelo de Sazhin (1994) e de 0,0038 para o modelo de Widmann (2003), um valor aproximadamente 29% menor do que o primeiro.

Em relação ao diâmetro médio das partículas formadas na saída do reator, observou-se um valor de 75 nm para o modelo de Widmann (2003) e 73 nm para o de Sazhin (1994),

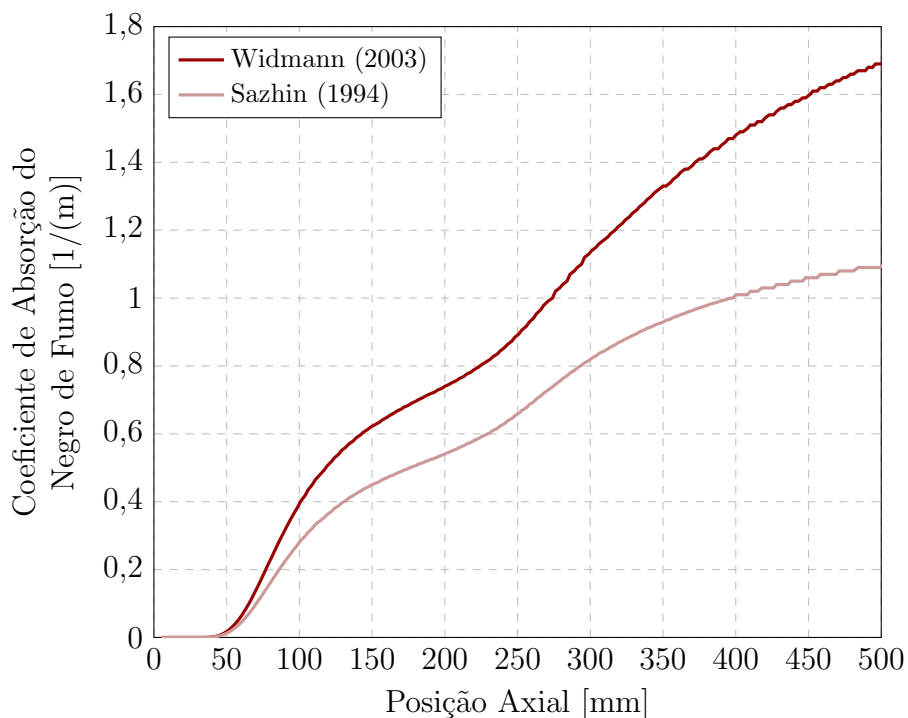


Figura 59 – Resultado do coeficiente de absorção do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003) e Sazhin (1994), calculado via coeficiente de absorção.

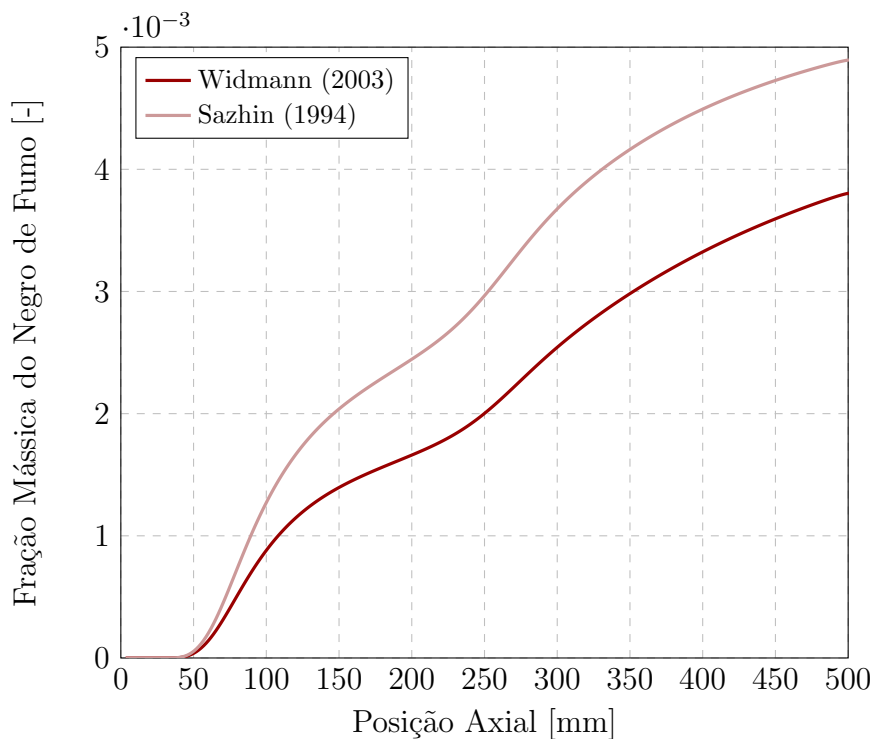


Figura 60 – Resultado da fração mássica do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003) e Sazhin (1994), calculado via coeficiente de absorção.

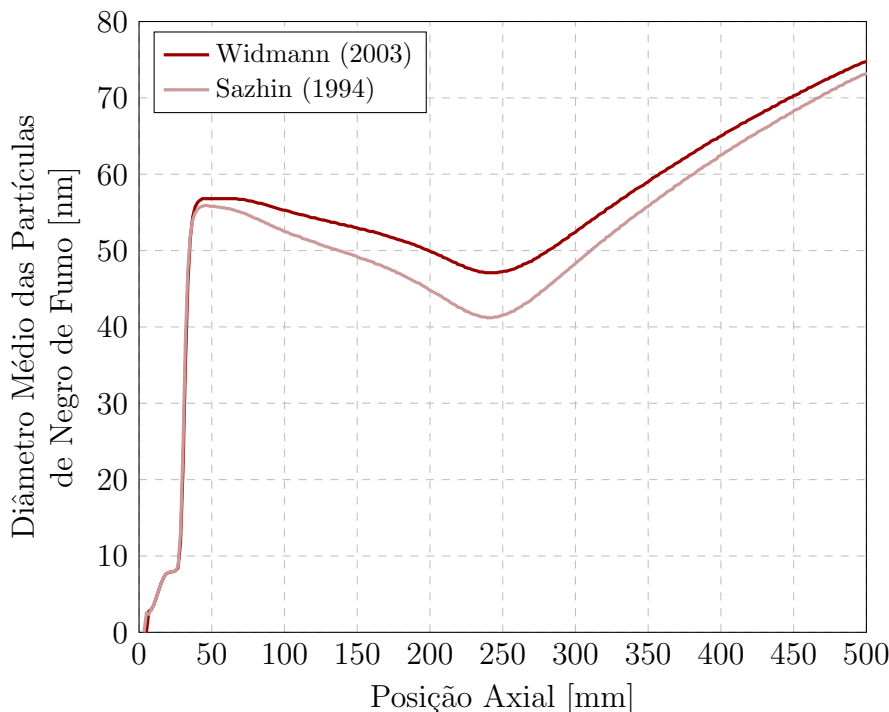


Figura 61 – Resultado do diâmetro médio das partículas do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003) e Sazhin (1994), calculado via coeficiente de absorção.

uma diferença de 2,7 %, como pode ser visto na Figura 61.

Na sequência, são apresentados os resultados obtidos implementando-se os modelos de radiação via fluxo de calor. Vale ressaltar, contudo, que o modelo de radiação P-1 requer como entrada o coeficiente de absorção e que o efeito das partículas, como padrão do *Fluent*, é incluído nesse modelo através do cálculo de um coeficiente de absorção efetivo, como foi feito anteriormente. Desse modo, a abordagem aqui apresentada, foi feita a título de comparação, mesmo não sendo a abordagem comum usada com o modelo de radiação P-1.

Na Figura 62 tem-se o perfil de temperatura, ao longo do eixo de simetria do reator, obtido com os três modelos de radiação do negro de fumo. Observa-se que nas regiões inferiores do reator, até 100 mm, o perfil é similar para todos os modelos. Em alturas maiores, até a saída do reator, o perfil é ligeiramente diferente, sendo que maiores temperaturas são observadas com o modelo de Sazhin (1994), seguido do modelo de Widmann (2003) e de Liu et al. (2003), com a temperatura na saída sendo de 1134 K, 1179 K e 1086 K, respectivamente. Menores temperaturas são observadas quando comparadas com as obtidas via coeficiente de absorção para os modelos de modelo de Widmann (2003) e de Sazhin (1994), as diferenças observadas foram de 211 K e 162 K, respectivamente.

A diferença observada no perfil de temperatura entre os modelos de radiação

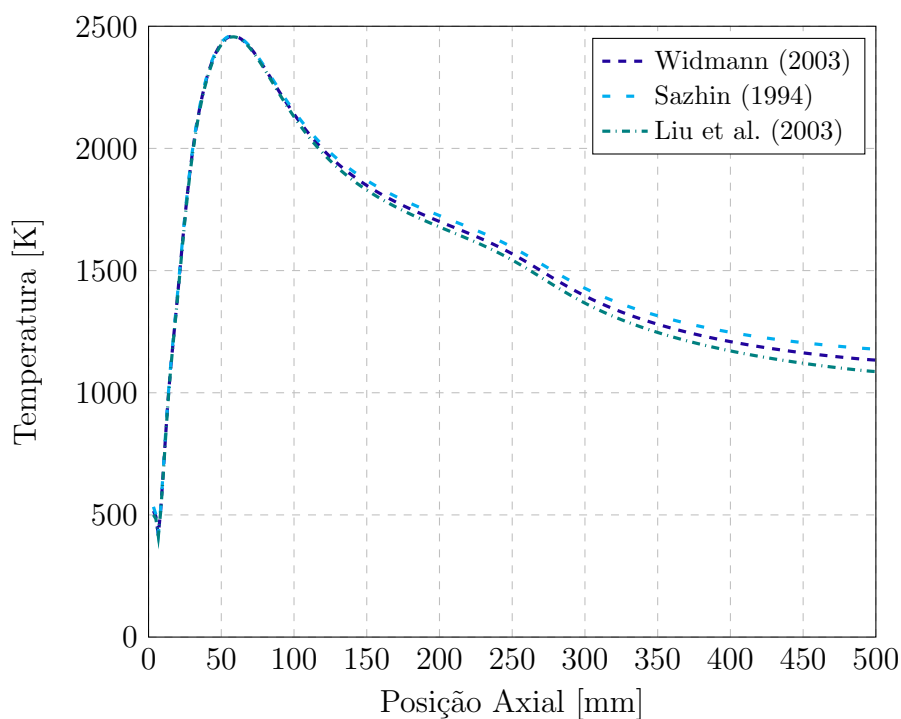


Figura 62 – Resultado do perfil de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003), Sazhin (1994) e Liu et al. (2003), calculado via fluxo de radiação.

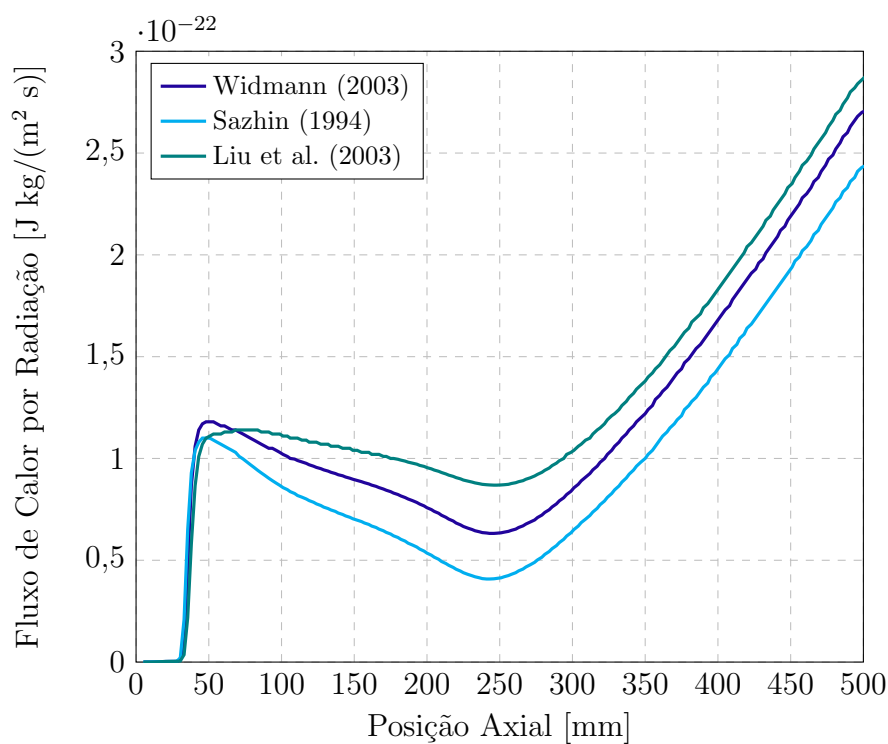


Figura 63 – Resultado do fluxo de calor por radiação do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003), Sazhin (1994) e Liu et al. (2003).

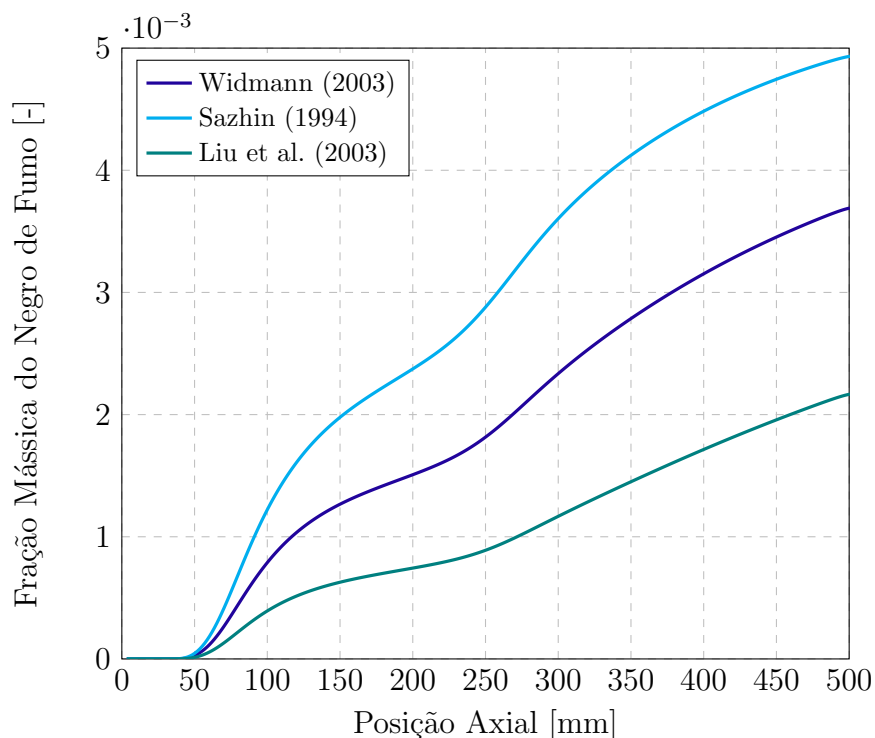


Figura 64 – Resultado da fração mássica do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003), Sazhin (1994) e Liu et al. (2003), calculado via fluxo de radiação.

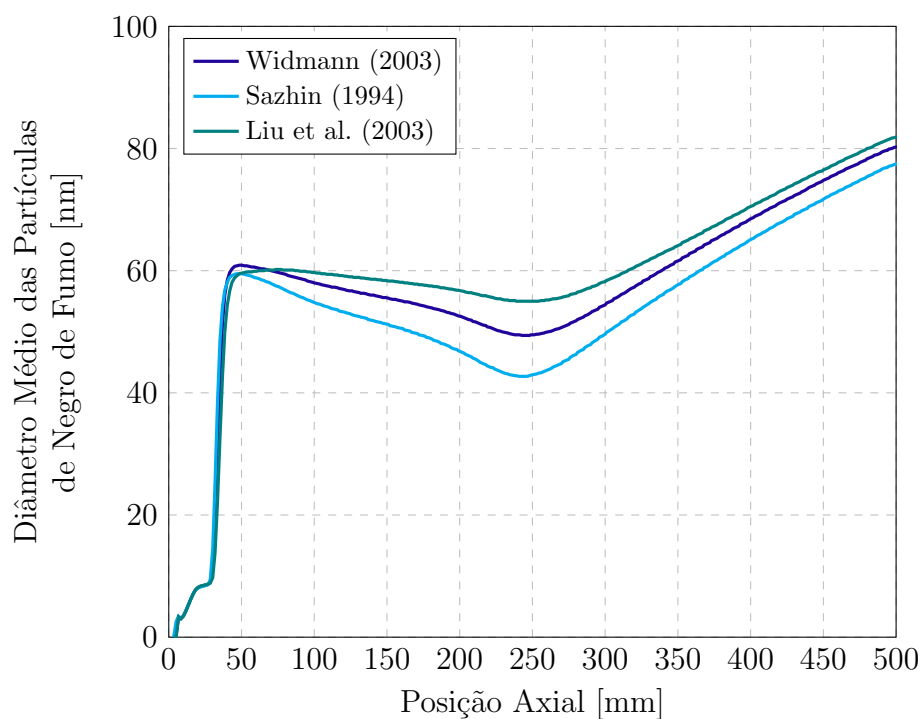


Figura 65 – Resultado do diâmetro médio das partículas do negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003), Sazhin (1994) e Liu et al. (2003), calculado via fluxo de radiação.

avaliados, influencia os valores do fluxo de calor por radiação obtidos com os modelos, como pode ser visto na Figura 63, a qual ilustra o fluxo de calor por radiação ao longo do eixo de simetria do reator. O maior valor do fluxo de calor foi obtido com o modelo de Liu et al. (2003), seguido pelo modelo de Widmann (2003) e do de Sazhin (1994).

A fração mássica do negro de fumo e o diâmetro médio das partículas formadas ao longo do eixo de simetria do reator para os modelos de radiação do negro de fumo propostos por Widmann (2003), Sazhin (1994) e Liu et al. (2003), calculado via fluxo de radiação, são ilustradas nas Figuras 64 e 65, respectivamente. Embora o perfil de temperatura obtido via fluxo de radiação seja ligeiramente diferente do perfil obtido via coeficiente de absorção, é possível observar que as frações mássicas e os diâmetros médio das partículas formadas são similares as obtidas via coeficiente de absorção para os modelos de Widmann (2003) e Sazhin (1994), conforme pode ser visto nas Figuras 60 e 61, respectivamente. Além disso, o modelo de Liu et al. (2003) apresentou as menores frações mássicas e as maiores partículas.

Desse modo, é possível concluir que, embora foram observadas diferenças entre os modelos de radiação propostos na literatura, bem como na forma de implementação de tais modelos, existe consistência entre os mesmos.

5.5 ANÁLISE DA SENSIBILIDADE PARAMÉTRICA DO MODELO

Nessa seção, os resultados referentes a análise da sensibilidade paramétrica do modelo desenvolvido são apresentados. Primeiramente, os casos 12, 13, 6 e 14, nos quais a vazão de ar de revestimento foi alterada (ver Seção 4.2), são abordados. Em seguida, os casos 15, 16, 17 e 18, em que a vazão do combustível foi modificada (ver Seção 4.2), são discutidos. Todos os campos Eulerianos obtidos através das simulações das chamas de 1 a 8, descritas na Seção 5.1, são utilizados durante a aplicação do modelo da fase sólida desenvolvido no presente trabalho, em que um acoplamento de duas vias entre as fases gasosa e sólida foi empregado.

5.5.1 Efeito da Vazão do Ar de Revestimento

Os perfis de temperatura final, no qual estão presentes as partículas de negro de fumo formadas, para os casos 12, 13, 6 e 14 são ilustrados na Figura 66. É possível observar que os perfis obtidos são bem similares, como era esperado, aos obtidos para as chamas 1, 2, 3 e 4 de p-xileno puro, de acordo com a Figura 21. Desse modo, a mesma explicação dada para o perfis das chamas se aplica para o caso em que as partículas de negro de fumo estão presentes, haja vista que, como mencionado, tem-se um acoplamento de duas vias entre as fases gasosa e sólida.

As frações mássicas de p-xileno e oxigênio também permanecem iguais às discutidas na Seção 5.1.1, com a primeira decrescendo com o incremento da vazão de ar de revestimento

e a segunda crescendo progressivamente conforme a vazão de ar aumenta.

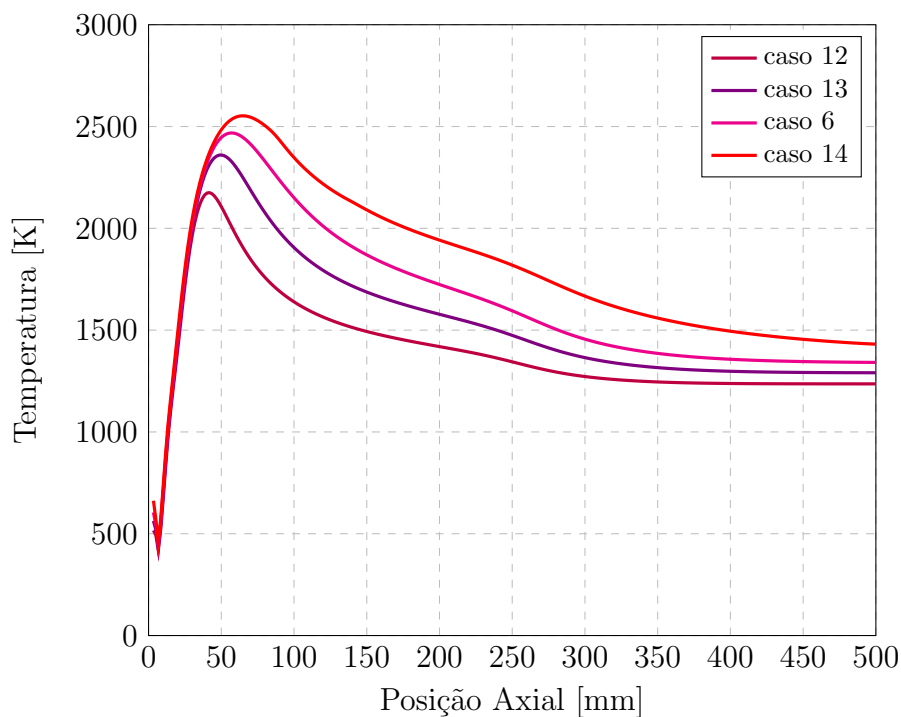


Figura 66 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 12, 13, 6 e 14, em que a vazão de ar foi modificada.

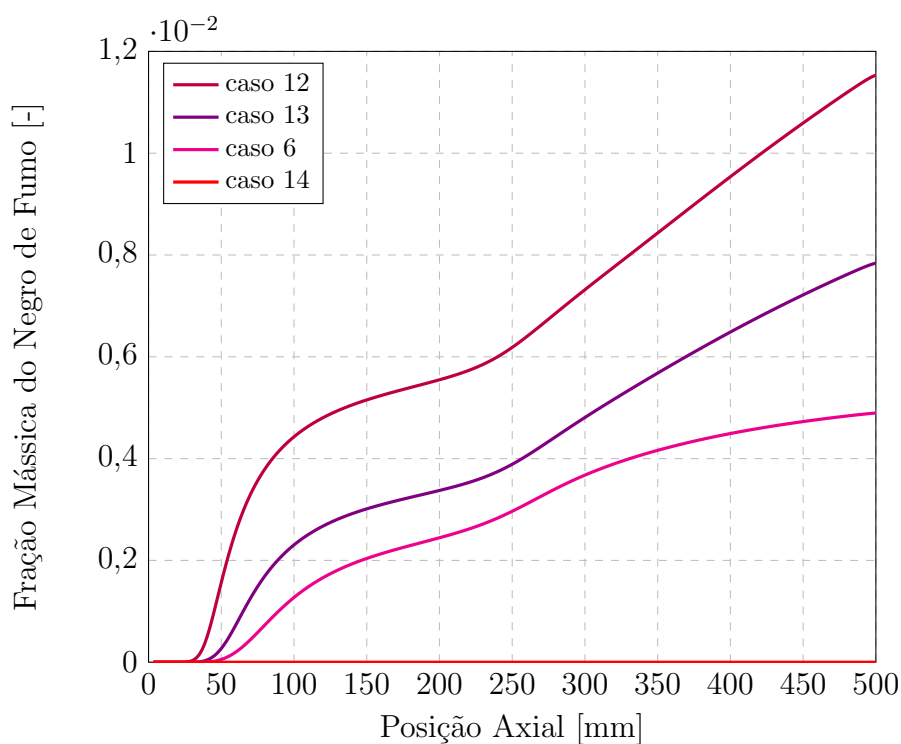


Figura 67 – Resultado da fração mássica de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 12, 13, 6 e 14, em que a vazão de ar foi modificada.

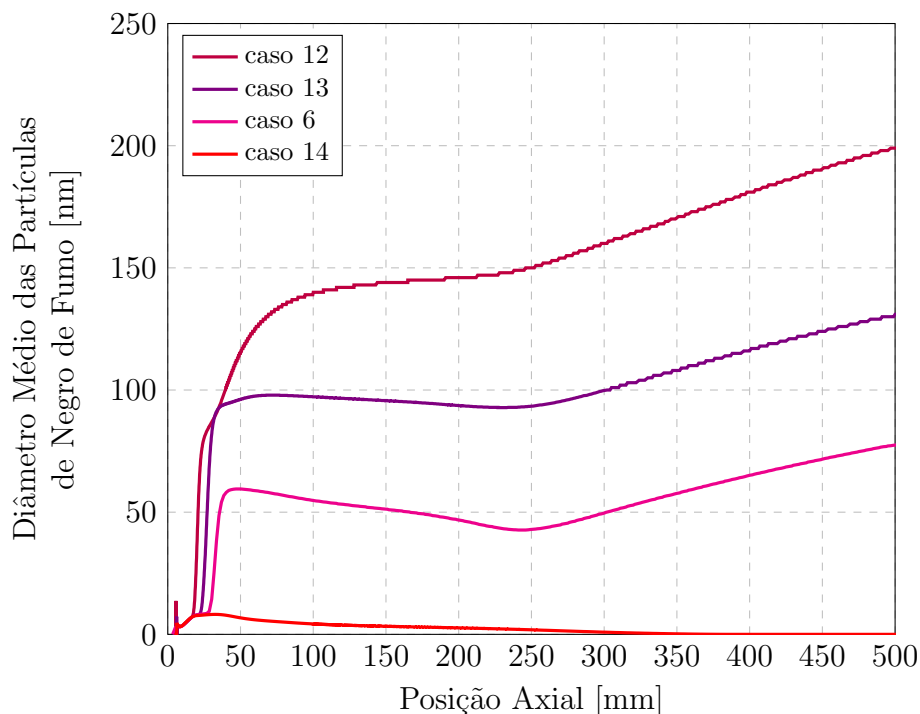


Figura 68 – Resultado do diâmetro médio das partículas de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 12, 13, 6 e 14, em que a vazão de ar foi modificada.

Em relação à fração mássica do negro de fumo formado no interior do reator para os casos 12, 13, 6 e 14, é possível visualizar o perfil ao longo do eixo de simetria na Figura 67. À medida que a vazão de ar aumenta, mais mols de oxigênio encontram-se disponíveis para a combustão do p-xileno, a combustão vai se aproximando cada vez mais da combustão completa, e a quantidade de negro de fumo produzido vai decaindo, até chegar ao valor nulo, para o caso 14, no qual tem-se a combustão completa do p-xileno. Desse modo, a maior fração mássica de negro de fumo foi obtida para o caso 12, seguida dos casos 13, 6 e 14, com valores médios na saída do reator de 0,0118, 0,0078, 0,0049 e 0,0, respectivamente.

Por fim, o diâmetro médio das partículas de negro de fumo formadas também diminuem gradualmente com o aumento da vazão de ar de revestimento, como pode ser observado na Figura 68, a qual ilustra o perfil do diâmetro médio das partículas de negro de fumo, ao longo do eixo de simetria do reator, para os casos 12, 13, 6 e 14. Os valores dos diâmetros médios obtidos na saída do reator foram de 199, 131, 73,1, 0,0 nm para os casos 12, 13, 6 e 14, respectivamente.

Um resumo da influência da vazão do ar de revestimento perante as principais variáveis do processo de formação de negro de fumo em reatores FSP, tais como temperatura, frações mássicas de negro de fumo, p-xileno e oxigênio e diâmetro médio das partículas, pode ser visto na Figura 69. A área superficial média das partículas, o fluxo mássico e o rendimento da produção de negro de fumo na saída do reator para os casos 12, 13, 6

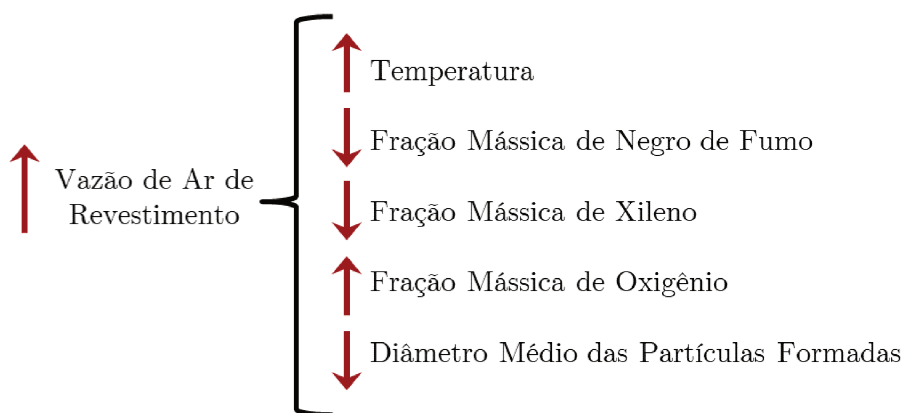


Figura 69 – Avaliação qualitativa do efeito da vazão de ar de revestimento em relação as principais variáveis resposta do processo de formação de negro de fumo.

Tabela 29 – Área superficial média, fluxo mássico e rendimento da produção de negro de fumo na saída do reator para os Casos 12, 13, 6 e 14, em que a vazão de ar foi modificada.

Caso	Área Superficial Média das Partículas (m ²)	Fluxo Mássico na Saída do Reator [g/(h)]	Rendimento da Produção de Negro de Fumo (g _{negro de fumo} /g _{combustível})
12	127,82	29,5	0,114
13	55,07	26,5	0,102
6	17,38	20,4	0,079
14	0	0	0

e 14 são mostrados na Tabela 29. É possível observar que, como esperado, os maiores valores de área superficial, do fluxo mássico e do rendimento de negro de fumo na saída do reator foram obtidos com o Caso 12, 127,82 m², 29,5 g/(h) e 0,114 g_{negro de fumo}/g_{combustível}, respectivamente. Isso ocorre porque, como já mencionado, à medida que a vazão de ar de revestimento é aumentada, mais combustível é queimado, a combustão se aproxima da combustão completa (Caso 14), e a quantidade de negro de fumo formado é progressivamente reduzida. Desse modo, tanto a área superficial, quanto o fluxo mássico e o rendimento da produção de negro de fumo apresentam valores gradativamente menores conforme a vazão de ar de revestimento é aumentada, como pode ser observado na Tabela 29.

5.5.2 Efeito da Vazão do Combustível

Os perfis de temperatura final, no qual estão presentes as partículas de negro de fumo formadas, para os casos 15, 16, 17 e 18 são ilustrados na Figura 70. É possível observar que os perfis obtidos também são bem similares, como era esperado, aos obtidos para as chamas 5, 6, 7 e 8 de p-xileno puro, de acordo com a Figura 30. Desse modo, a mesma explicação dada para o perfis das chamas se aplica para o caso em que as partículas

estão presentes, haja vista que, como mencionado, tem-se um acoplamento de duas vias entre as fases gasosa e sólida.

As frações mássicas de p-xileno e oxigênio também permanecem iguais às discutidas na Seção 5.1.1, com a primeira crescendo com o incremento da vazão de combustível e a segunda mantida constante.

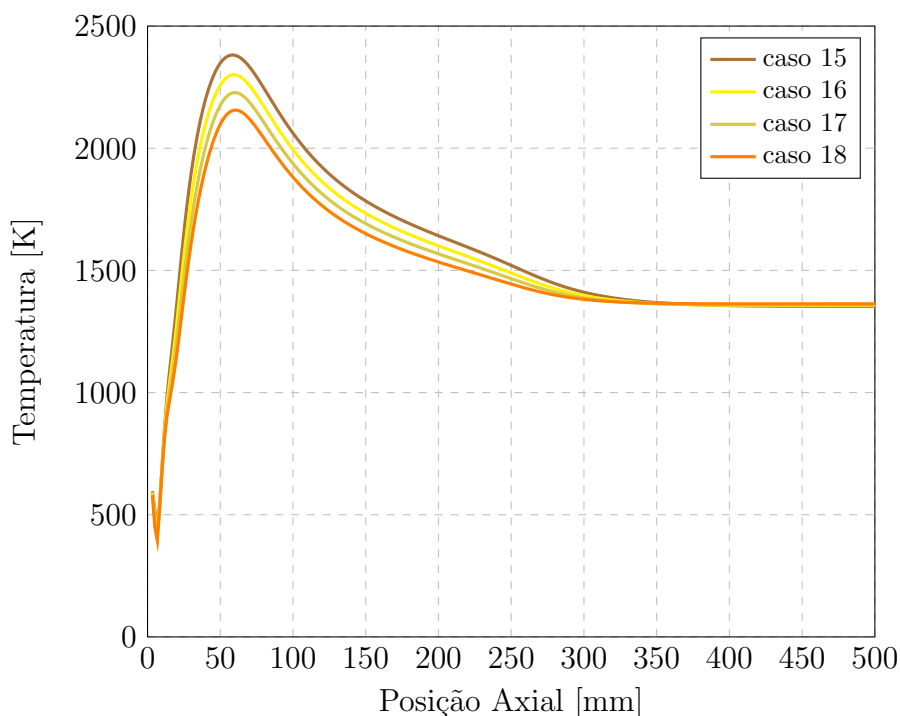


Figura 70 – Resultado de temperatura ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 15, 16, 17 e 18, em que a vazão de combustível foi modificada.

Em relação à fração mássica do negro de fumo formado no interior do reator para os casos 15, 16, 17 e 18, é possível visualizar o perfil ao longo do eixo de simetria na Figura 71. À medida que a vazão de combustível aumenta, menos mols de oxigênio encontram-se disponíveis para a combustão do p-xileno e a combustão vai se afastando cada vez mais da combustão completa. A quantidade de negro de fumo produzido vai aumentando progressivamente com o aumento da concentração do p-xileno. Desse modo, a maior fração mássica de negro de fumo foi obtida para o caso 18, seguida dos casos 17, 16 e 15, com valores médios na saída do reator de 0,0246, 0,0195, 0,0159 e 0,0117, respectivamente.

Por fim, o diâmetro médio das partículas de negro de fumo formadas também aumenta gradualmente com o aumento da vazão de combustível, como pode ser observado na Figura 72, a qual ilustra o perfil do diâmetro médio das partículas de negro de fumo, ao longo do eixo de simetria do reator, para os casos 15, 16, 17 e 18. Os valores dos diâmetros médios obtidos na saída do reator foram de 164,20, 150,37, 133,31, 110,82 nm para os casos 18, 17, 16 e 15, respectivamente. Maiores partículas são observadas com o incremento da vazão de combustível pois maiores quantidades p-xileno encontram-se disponíveis, tanto

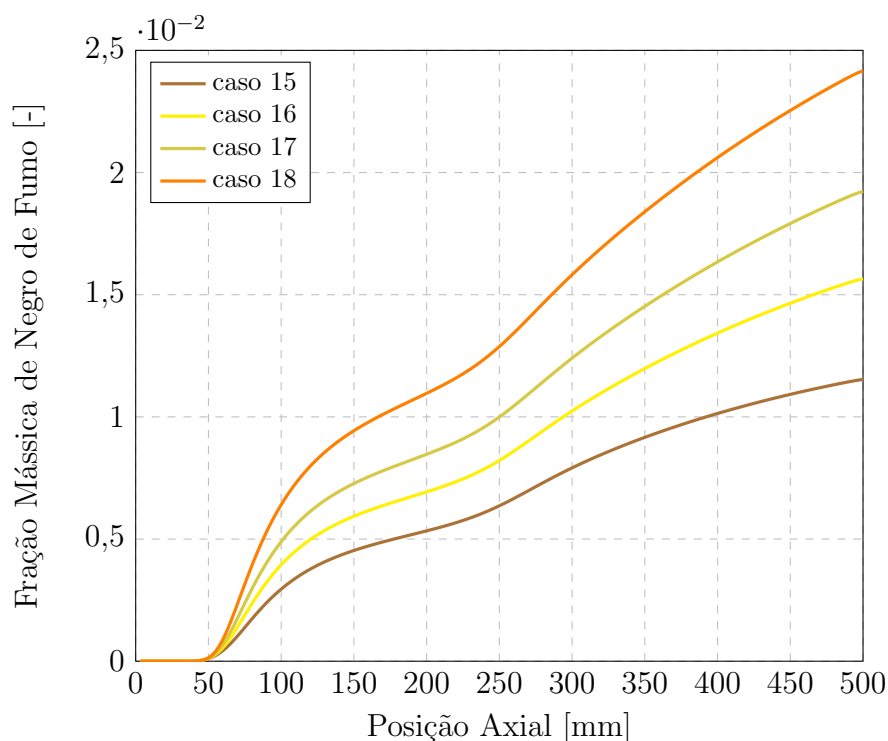


Figura 71 – Resultado da fração mássica de xileno ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 15, 16, 17 e 18, em que a vazão de combustível foi modificada.

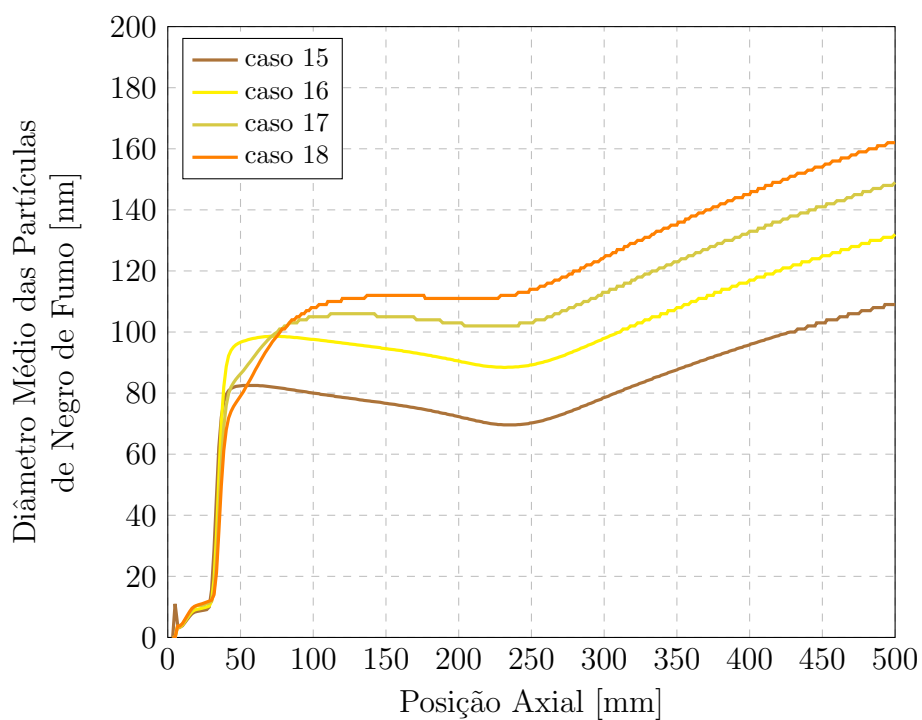


Figura 72 – Resultado do diâmetro médio das partículas de negro de fumo ao longo do eixo de simetria do reator para os casos 15, 16, 17 e 18, em que a vazão de combustível foi modificada.

na zona reacional, quanto na saída do reator, o que aumenta as taxas de nucleação e aglomeração dessas partículas.

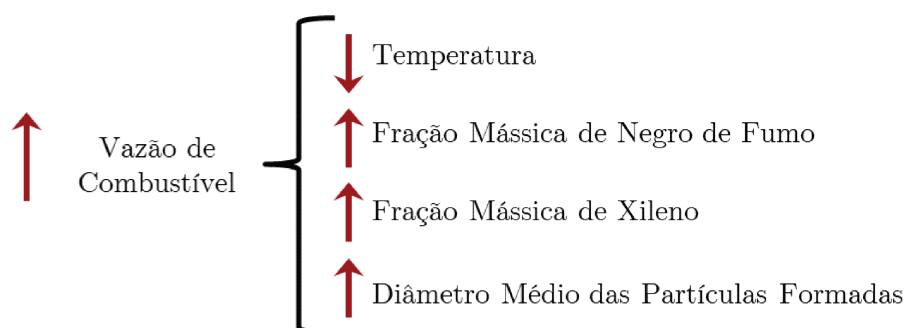


Figura 73 – Avaliação qualitativa do efeito da vazão de combustível em relação às principais variáveis resposta do processo de formação de negro de fumo.

Tabela 30 – Área superficial média, fluxo mássico e rendimento da produção de negro de fumo na saída do reator para os Casos 15, 16, 17 e 18, em que a vazão de combustível foi modificada.

Caso	Área Superficial Média das Partículas (m ²)	Fluxo Mássico na Saída do Reator [g/(h)]	Rendimento da Produção de Negro de Fumo (g _{negro de fumo} /g _{combustível})
15	38,60	49,9	0,160
16	55,86	67,6	0,186
17	71,06	82,5	0,199
18	84,74	106,1	0,227

Um resumo da influência da vazão do combustível perante as principais variáveis do processo de formação de negro de fumo em reatores FSP, tais como temperatura, frações mássicas de negro de fumo e de p-xileno e diâmetro médio das partículas formadas, pode ser visto na Figura 73. A área superficial média das partículas, o fluxo mássico e o rendimento da produção de negro de fumo na saída do reator para os casos 15, 16, 17 e 18 são mostrados na Tabela 30. É possível observar que, como esperado, os maiores valores de área superficial, do fluxo mássico e do rendimento de negro de fumo na saída do reator foram obtidos com o Caso 18, 84,74 m², 106,1 g/(h) e 0,227 g_{negro de fumo}/g_{combustível}, respectivamente. Isso ocorre porque à medida que a vazão de combustível é aumentada, mantendo-se constante a quantidade de oxigênio disponível para a combustão, menos combustível é queimado, a combustão se distancia da combustão completa, e a quantidade de negro de fumo formado é progressivamente maior. Desse modo, tanto a área superficial, quanto o fluxo mássico e o rendimento da produção de negro de fumo apresentam valores gradativamente maiores conforme a vazão de combustível é aumentada, como pode ser observado na Tabela 30.

A partir da análise da sensibilidade paramétrica do modelo foi possível observar que as condições operacionais da chama, tais como vazões de ar de revestimento e de combustível, influenciam significativamente as propriedades das partículas de negro de fumo obtidas, como a quantidade, tamanho e área superficial. Além disso, também foi possível concluir que o valor da razão de equivalência por si só não é suficiente para estimar as propriedades do negro de fumo formado em um reator FSP, haja vista que, comparando, por exemplo, as chamas 1 e 8, cujas razões de equivalência são, respectivamente, 2,51 e 2,26, esperava-se, teoricamente, que um maior rendimento fosse obtido com a chama que apresenta maior razão. No entanto, o maior rendimento da produção de negro de fumo foi obtido com o Caso 18 (chama 8), o que indica que as condições operacionais também influenciam as propriedades das partículas e também devem ser levadas em consideração.

Desse modo, avaliando os casos simulados, é possível concluir que a condição operacional empregada na chama 8 (Caso 18) é, teoricamente, a condição ideal para o presente estudo, que visa avaliar a produção de negro de fumo para posterior aplicação em baterias, haja vista que, o maior rendimento foi obtido para este caso. Vale ressaltar, novamente, que os dados obtidos no presente estudo precisam ser validados experimentalmente.

5.6 FECHAMENTO DO CAPÍTULO 5

As técnicas de CFD foram empregadas na análise da formação de negro de fumo em reatores FSP, com o intuito de avaliar a quantidade de negro de fumo formado, bem como o diâmetro médio das partículas e o efeito da radiação das mesmas sobre os campos de temperatura e fração mássica. A influência da razão de equivalência no rendimento da produção de negro de fumo também foi analisada no presente capítulo.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

No presente capítulo, as principais conclusões referentes aos estudos numéricos realizados neste trabalho são apresentadas, seguidas das sugestões para trabalhos futuros que visam dar continuidade e aprimoramento ao estudo desenvolvido.

6.1 CONCLUSÕES

O principal foco deste trabalho foi avaliar a formação de nanopartículas de negro de fumo em reatores FSP, empregando p-xileno líquido como combustível. Para tanto, um modelo matemático, capaz de descrever esse processo, foi desenvolvido e resolvido através do código comercial de CFD *Fluent 14.5.7*. Os modelos tradicionais de formação de negro de disponíveis no *software* foram testados e os resultados foram comparados. Além disso, o efeito da radiação das nanopartículas, bem como o efeito da variação da razão de equivalência no rendimento da produção de negro de fumo, através da modificação das condições operacionais, foram avaliados. Dessa forma, ao longo de todo o desenvolvimento deste trabalho as seguintes conclusões foram obtidas:

- o modelo semi-empírico de formação de negro de fumo desenvolvido no presente trabalho é capaz de prever a quantidade de negro de fumo que é formada durante o processo de combustão, bem como os respectivos diâmetros médios das partículas. Os diâmetros resultantes são diâmetros equivalentes ao diâmetro de partículas esféricas de negro de fumo, os quais representam aglomerados formados pelo processo de coagulação;
- a comparação dos resultados obtidos com os diferentes modelos de formação de negro de fumo levou a conclusão de que o modelo desenvolvido é o que melhor atende ao objetivo proposto no presente trabalho. Isso porque, o modelo desenvolvido apresenta como vantagens frente aos modelos tradicionais a

capacidade de fornecer o diâmetro médio das partículas formadas; o fato de poder ser empregado em chamas turbulentas, sem nenhuma limitação, além de levar em consideração a química e a física do processo de formação de negro de fumo;

- o efeito da radiação das partículas de negro de fumo deve ser considerado, haja vista que a radiação das nanopartículas apresentou influência na quantidade de negro de fumo produzida, bem como no perfil de temperatura da chama e no diâmetro médio das nanopartículas. O perfil de temperatura da chama se mostrou bastante sensível ao efeito da radiação. Além disso, observou-se que os modelos de radiação avaliados apresentaram valores similares de fração mássica e diâmetro médio das partículas, indicando consistência entre os mesmos;
- a análise da sensibilidade paramétrica do modelo desenvolvido mostrou que o aumento progressivo da vazão de ar de revestimento, mantendo-se a vazão de combustível constante, é responsável por aumentar a altura e a temperatura da chama, bem como a velocidade do escoamento e a fração mássica de oxigênio. Em contrapartida, menores frações mássicas de negro de fumo e menores diâmetros das partículas foram observados à medida que a vazão do ar de revestimento é aumentada. O aumento progressivo da vazão de combustível, mantendo-se a vazão de ar de revestimento constante, por sua vez, provoca a redução da altura e a temperatura da chama, bem como a velocidade do escoamento. Por outro lado, maiores frações mássicas de negro de fumo e maiores diâmetros das partículas foram observados à medida que a vazão do combustível aumenta;
- a partir da análise da sensibilidade paramétrica do modelo foi possível observar também que as condições operacionais da chama, tais como vazões de ar de revestimento e de combustível, apresentam influência significativa sobre as propriedades das partículas de negro de fumo obtidas, como a quantidade, tamanho e área superficial, indicando que o valor da razão de equivalência por si só não é suficiente para estimar as propriedades do negro de fumo formado em um reator FSP;
- dentre as condições operacionais avaliadas foi possível concluir que a que apresentou maior rendimento na produção de nanopartículas de negro de fumo foi a empregada na chama 8, na qual as vazões de 40 L/min de ar de revestimento e 9 mL/min de p-xileno foram utilizadas.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de direcionar a continuidade do presente trabalho para que melhores resultados possam ser obtidos, as seguintes sugestões são feitas:

- validar experimentalmente os resultados obtidos neste estudo;
- realizar a calibração dos parâmetros do modelo desenvolvido para o combustível proposto;
- empregar as equações de balanço populacional (*Population-Balance Equation* - PBE), e resolvê-las através do DQMOM, para avaliar a distribuição das nanopartículas de negro de fumo formadas no reator FSP, empregando como variáveis internas as N partículas primárias dos agregados de negro de fumo e seu respectivo diâmetro (d_p), conforme proposto por Marchisio e Barresi (2009) em seu trabalho;
- empregar a hipótese simplificadora, conforme feito por Marchisio e Barresi (2009), de que é possível considerar que em cada ponto do domínio computacional o tamanho das partículas primárias é mais ou menos constante, implicando que a suposição de quase uniformidade do tamanho das partículas primárias se aplica localmente. Desse modo, d_p pode ser integrado, resultando em uma PBE pseudo-bivariada;
- desenvolver estudos para investigar os processos exatos de polimerização e pirólise durante a combustão de diferentes combustíveis visando entender melhor a formação do negro de fumo;
- empregar o modelo desenvolvido em reatores FSP de dupla chama para projetar misturas de nanopartículas com aplicações específicas em utilização em bateria.

Referências

- ACCORSI, J.; YU, M. Carbon black. In: **Plastics Additives**. [S.l.]: Springer, 1998. p. 153–161.
- AINC. Associação internacional de negro de fumo: Guia do utilizador do negro de fumo. 2016.
- ALZAMIL, M. A.; ALFARAMAWI, K.; ABOUDY, S.; ABULNASR, L. Electrical conduction hysteresis in carbon black-filled butyl rubber compounds. **International Journal of Modern Physics**, v. 32, n. 09, p. 1850100, 2018.
- ANSYS INC. **FLUENT 14.0**: Theory guide. EUA, 2011.
- APPEL, J.; BOCKHORN, H.; FRENKLACH, M. Kinetic modeling of soot formation with detailed chemistry and physics: laminar premixed flames of c2 hydrocarbons. **Combustion and Flame**, v. 121, p. 122–136, 2000.
- BOCKHORN, H. **Soot formation in combustion: mechanisms and models**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 59.
- BOCKHORN, H.; FETTING, F.; HEDDRICH, A.; REH, C. Formation of high molecular hydrocarbons in sooting premixed hydrocarbon-oxygen flames. In: **Poster Paper P51 presented at the Twenty-First Symposium (International) on Combustion**. [S.l.: s.n.], 1986.
- BOULANGER, J.; LIU, F.; NEILL, W. S.; SMALLWOOD, G. J. An improved soot formation model for 3D diesel engine simulations. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 129, n. 3, p. 877–884, 2007.
- BRADLEY, D.; DIXON-LEWIS, G.; HABIK, S. E.-D.; MUSHI, E. The oxidation of graphite powder in flame reaction zones. In: ELSEVIER. **Symposium (International) on Combustion**. [S.l.], 1985. v. 20, n. 1, p. 931–940.
- BROOKES, S.; MOSS, J. Predictions of soot and thermal radiation properties in confined turbulent jet diffusion flames. **Combustion and Flame**, v. 116, n. 4, p. 486–503, 1999.
- BUSS, L.; MEIERHOFER, F.; NETO, P. B.; MEIER, H. F.; FRITSCHING, U.; NORILER, D. Impact of co-flow on the spray flame behaviour applied to nanoparticle synthesis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 2, p. 604–615, 2019.
- CALCOTE, H. Mechanisms of soot nucleation in flames—a critical review. **Combustion and Flame**, v. 42, p. 215–242, 1981.

- CELIK, I.; GHIA, U.; ROACHE, P.; FREITAS, C.; COLEMAN, H.; RAAD, P. Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in CFD applications. **Journal of Fluids Engineering**, v. 130, n. 7, p. 1–4, 2008.
- D'ANNA, A.; VIOLI, A.; D'ALESSIO, A.; SAROFIM, A. A reaction pathway for nanoparticle formation in rich premixed flames. **Combustion and Flame**, Elsevier, v. 127, n. 1, p. 1995–2003, 2001.
- DROGIN, I. Carbon black. **Journal of the Air Pollution Control Association**, Taylor & Francis, v. 18, n. 4, p. 216–228, 1968.
- EDELMAN, R. B.; HARSHA, P. T. Mixing and combustion mechanisms in high speed air flows. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 4, p. 1–62, 1978.
- FENIMORE, C.; JONES, G. Oxidation of soot by hydroxyl radicals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 71, n. 3, p. 593–597, 1967.
- FERZIGER, J. H.; PERIĆ, M. **Computational Methods for Fluid Dynamics**. 3. ed. Berlin: Springer-Verlag, 2002. 423 p.
- FREITAS, C. The issue of numerical uncertainty. **Applied Mathematical Modelling**, v. 26, n. 2, p. 237–248, 2002.
- FRENKLACH, M. Computer modeling of infinite reaction sequences: a chemical lumping. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 40, n. 10, p. 1843–1849, 1985.
- FRENKLACH, M. Carbon in the galaxy: studies from earth and space. **NASA Conference Publication**, p. 259–273, 1990.
- FRENKLACH, M. Reaction mechanism of soot formation in flames. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, p. 2028–2037, 2002.
- FRENKLACH, M.; SPEAR, K. Growth mechanism of vapor-deposited diamond. **Journal of Materials Research**, v. 3, n. 1, p. 133–140, 1988.
- FRENKLACH, M.; WANG, H. Detailed mechanism and modeling of soot particle formation. Springer Berlin Heidelberg, p. 165–192, 1994.
- FUSCO, A.; KNOX-KELECY, A.; FOSTER, D. Application of a phenomenological soot model to diesel engine combustion. **International symposium COMODIA**, v. 3, p. 571–576, 1994.
- GRÖHN, A. J.; PRATSINIS, S. E.; SÁNCHEZ-FERRER, A.; MEZZENGA, R.; WEGNER, K. Scale-up of nanoparticle synthesis by flame spray pyrolysis: the high-temperature particle residence time. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, ACS Publications, v. 53, n. 26, p. 10734–10742, 2014.
- HARRIS, S. J.; WEINER, A. M. Chemical kinetics of soot particle growth. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 31–52, 1985.
- HARRIS, S. J.; WEINER, A. M.; BLINT, R. J.; GOLDSMITH, J. Concentration profiles in rich and sooting ethylene flames. In: ELSEVIER. **Symposium (International) on Combustion**. [S.l.], 1988. v. 21, n. 1, p. 1033–1045.

- HAYNES, B.; WAGNER, H. Soot formation. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 7, n. 4, p. 229–273, 1981.
- HEINRICH, G.; KLUPPEL, M. A hypothetical mechanism of carbon black formation based on molecular ballistic deposition. **KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe**, v. 54, n. 04, p. 159–165, 2001.
- HESS, W. M.; HERD, C. R. Microstructure, morphology and general physical properties. In: **Carbon Black**. [S.l.]: Routledge, 1993. p. 89–173.
- HIMMELBLAU, D. M.; BISCHOFF, K. B. Process analysis and simulation. Wiley, 1968.
- HOMANN, K.; WAGNER, H. Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames. **Symposium (International) on Combustion**, v. 11, p. 371–379, 12 1967.
- HOWELL, J. R.; MENGUC, M. P.; SIEGEL, R. **Thermal radiation heat transfer**. [S.l.]: CRC press, 2011.
- IARC. International agency for research on cancer: Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. **Carbon Black, Titanium Dioxide, and Talc, World Health Organization (WHO)**, Lyon, France, v. 93, 2010.
- JÜNGST, N. Relatório final de atividades. FURB, Blumenau, 2016.
- KAMMLER, H. K.; MÄDLER, L.; PRATSINIS, S. E. Flame synthesis of nanoparticles. **Chemical Engineering & Technology**, v. 24, n. 6, p. 583–596, 2001.
- KENNEDY, I. Models of soot formation and oxidation. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 23, n. 2, p. 95–132, 1997.
- KHAN, I.; GREEVES, G. A method for calculating the formation and combustion of soot in diesel engines. **Heat transfer in flames**, Scripta Washington, DC, v. 25, 1974.
- KHAN, I.; GREEVES, G.; PROBERT, D. Air pollution control in transport engines. **Institution of Mechanical Engineers**, v. 71, p. 205–217, 1971.
- KUNDU, P. K.; COHEN, I. M. Fluid mechanics. **Published by Academic Press, Elsevier, Inc., London, England**, 2008.
- LIU, F.; GUO, H.; SMALLWOOD, G. J.; GULDER, O. L. Effects of gas and soot radiation on soot formation in a coflow laminar ethylene diffusion flame. **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, Elsevier, v. 73, p. 409–421, 2001.
- LIU, F.; GUO, H.; SMALLWOOD, G. J.; GULDER, O. L. Numerical modelling of soot formation and oxidation in laminar coflow non-smoking and smoking ethylene diffusion flames. **Combustion Theory and Modelling**, Taylor & Francis, v. 7, n. 2, p. 301–315, 2003.
- LOADMAN, M. **Analysis of rubber and rubber-like polymers**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1998.

- LONG, C.; NASCARELLA, M.; VALBERG, P. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: physical and chemical distinctions. **Environmental Pollution**, v. 81, p. 271–286, 2013.
- MÄDLER, L.; KAMMLER, H. K.; MUELLER, R.; PRATSINIS, S. E. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. **Journal of Aerosol Science**, v. 33, n. 2, p. 369–389, 2002.
- MAGNUSSEN, B. On the structure of turbulence and a generalized eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow. In: **19th Aerospace Sciences Meeting**. [S.l.: s.n.], 1981. v. 198, n. 1, p. 12–15.
- MAGNUSSEN, B.; HJERTAGER, B. On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. In: ELSEVIER. **Symposium (international) on Combustion**. [S.l.], 1977. v. 16, n. 1, p. 719–729.
- MAGNUSSEN, B.; HJERTAGER, B.; OLSEN, J.; BHADURI, D. Effects of turbulent structure and local concentrations on soot formation and combustion in c2h2 diffusion flames. In: ELSEVIER. **Symposium (International) on Combustion**. [S.l.], 1979. v. 17, n. 1, p. 1383–1393.
- MALISKA, C. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2004.
- MARCHISIO, D. L.; BARRESI, A. A. Investigation of soot formation in turbulent flames with a pseudo-bivariate population balance model. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 2, p. 294–303, 2009.
- MCCUNNEY, R. J.; MURANKO, H.; LONG, C.; HAMADE, A. K.; VALBERG, P. A.; MORFELD, P. Carbon black. **Patty's Toxicology**, Wiley Online Library, v. 5, p. 429–454, 2012.
- MCCUNNEY, R. J.; MURANKO, H. J.; VALBERG, P. A. Carbon black. **Patty's Toxicology**, Wiley Online Library, v. 8, p. 1081–1102, 2001.
- MEHTA, M.; RAMAN, V.; FOX, R. O. On the role of gas-phase and surface chemistry in the production of titania nanoparticles in turbulent flames. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 104, p. 1003–1018, 2013.
- MEHTA, P. S.; DAS, S. A correlation for soot concentration in diesel exhaust based on fuel-air mixing parameters. **Fuel**, Elsevier, v. 71, n. 6, p. 689–692, 1992.
- MEHTA, R. S. Detailed modeling of soot formation and turbulence-radiation interactions in turbulent jet flames. 2008.
- MENTER, F. R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications. **AIAA journal**, v. 32, n. 8, p. 1598–1605, 1994.
- MORSI, S.; ALEXANDER, A. An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems. **Journal of Fluid mechanics**, Cambridge University Press, v. 55, n. 2, p. 193–208, 1972.

- MOSS, J.; STEWART, C.; SYED, K. Flowfield modelling of soot formation at elevated pressure. In: ELSEVIER. **Symposium (International) on Combustion**. [S.l.], 1989. v. 22, n. 1, p. 413–423.
- MOUKALLED, F.; MANGANI, L.; DARWISH, M. **The finite volume method in computational fluid dynamics**. [S.l.]: Springer, 2016. v. 113.
- NAGLE, J.; STRICKLAND-CONSTABLE, R. Oxidation of carbon between 1000-2000 c. proe. In: **Fifth Conference on Carbon**. [S.l.: s.n.], 1962. p. 154.
- NEOH, K.; HOWARD, J.; SAROFIM, A. Particulate carbon formation during combustion. **Plenum**, v. 261, 1981.
- NETO, P. B. **Análise numérica do crescimento de nanopartículas em um reator de pirólise em spray flamejante usando balanço populacional bivariado**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Regional de Blumenau, 2017.
- NORILER, D. **Modelagem matemática e simulação numérica do escoamento líquido-vapor num prato de destilação**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- NORILER, D.; ROSEBROCK, C.; MÄDLER, L.; MEIER, H.; FRITSCHING, U. Influence of atomization and spray parameters on the flame spray process for nanoparticle production. **Atomization and sprays**, Begel House Inc., v. 24, n. 6, p. 495–524, 2014.
- RAMAN, V.; FOX, R. O. Modeling of fine-particle formation in turbulent flames. **Annual Review of Fluid Mechanics**, Annual Reviews, v. 48, p. 159–190, 2016.
- RANZ, W.; MARSHALL, W. R. et al. Evaporation from drops. **Chemical Engineering Progress**, v. 48, n. 3, p. 141–146, 1952.
- RICHTER, H.; HOWARD, J. B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. **Progress in Energy and Combustion Science**, Elsevier, v. 26, n. 4-6, p. 565–608, 2000.
- ROACHE, P. J. Perspective: a method for uniform reporting of grid refinement studies. **Journal of Fluids Engineering**, v. 116, n. 3, p. 405, 1994.
- SAZHIN, S. An approximation for the absorption coefficient of soot in a radiating gas. **Manuscript, Fluent Europe, Ltd**, 1994.
- SCHUMACHER, W. Carbon black. In: **Chemistry and Technology of Water Based Inks**. [S.l.]: Springer, 1997. p. 153–174.
- SEBOK, E.; TAYLOR, R. Carbon blacks. **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**, Elsevier, p. 902–906, 2001.
- SHENOUDA, A. Y.; MURALI, K. Electrochemical properties of doped lithium titanate compounds and their performance in lithium rechargeable batteries. **Journal of Power Sources**, Elsevier, v. 176, n. 1, p. 332–339, 2008.
- STEIN, S. On the high temperature chemical equilibria of polycyclic aromatic hydrocarbons. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 82, n. 5, p. 566–571, 1978.

- STREETER, V. **Mecânica dos fluidos**. [S.l.]: McGraw Hill Inc., 1997.
- SUROVIKIN, V. Analytical description of the processes of nucleus-formation and growth of particles of carbon black in the thermal decomposition of aromatic hydrocarbons in the gas phase. **Khimiya Tverdogo Topliva**, v. 10, n. 1, p. 111–122, 1976.
- TANZAWA, T.; JR, W. G. Reaction mechanism of the homogeneous thermal decomposition of acetylene. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 84, n. 3, p. 236–239, 1980.
- TEOH, W. Y.; AMAL, R.; MÄDLER, L. Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 8, p. 1324–1347, 2010.
- TESNER, P.; SMEGIRIOVA, T.; KNORRE, V. Kinetics of dispersed carbon formation. **Combustion and flame**, Elsevier, v. 17, n. 2, p. 253–260, 1971.
- VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An introduction to computational fluid dynamics: the finite volume method**. [S.l.]: Pearson education, 2007.
- WANG, H.; DU, D.; SUNG, C.; LAW, C. Experiments and numerical simulation on soot formation in opposed-jet ethylene diffusion flames. In: ELSEVIER. **Symposium (International) on Combustion**. [S.l.], 1996. v. 26, n. 2, p. 2359–2368.
- WANG, M.; REZNEK, S.; MAHMUD, K.; KUTSOVSKY, Y. Carbon black. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, John Wiley & Sons, v. 4, p. 761–803, 2003.
- WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. Simplified reaction mechanisms for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames. **Combustion science and technology**, Taylor & Francis, v. 27, n. 1-2, p. 31–43, 1981.
- WIDMANN, J. F. Evaluation of the planck mean absorption coefficients for radiation transport through smoke. **Combustion science and Technology**, Taylor & Francis, v. 175, n. 12, p. 2299–2308, 2003.
- YOUNG, K.; MOSS, J. Modelling sooting turbulent jet flames using an extended flamelet technique. **Combustion Science and Technology**, Taylor & Francis, v. 105, n. 1-3, p. 33–53, 1995.
- ZUCCA, A.; MARCHISIO, D. L.; BARRESI, A. A.; FOX, R. O. Implementation of the population balance equation in cfd codes for modelling soot formation in turbulent flames. **Chemical Engineering Science**, Elsevier, v. 61, n. 1, p. 87–95, 2006.

Apêndices

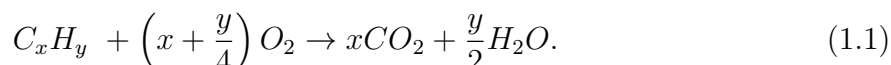
APÊNDICE A

CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

Este apêndice tem como objetivo mostrar os cálculos estequiométricos referentes a razão de equivalência empregada nas chamas simuladas e as massas estequiométricas do negro de fumo (ν_{soot}) e do combustível (ν_{fuel}) empregadas em todos os estudos numéricos realizados no presente trabalho.

A.1 Cálculo da Razão de Equivalência

A formação do negro de fumo ocorre quando a quantidade de oxigênio não é suficiente para a combustão completa do combustível. Para a combustão completa, tem-se como produtos da combustão dióxido de carbono e água:



Quando a combustão completa ocorre, a razão de equivalência (combustível/ar) é igual a um:

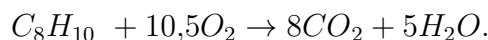
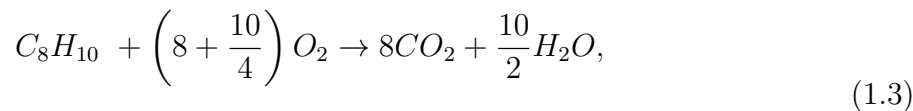
$$\phi = \frac{\text{Razão Combustível/Oxidante}}{\text{Razão estequiométrica Combustível/Oxidante}} = \frac{\phi_{atual}}{\phi_{estequiométrica}}. \quad (1.2)$$

Em contrapartida, para a combustão incompleta do combustível, tem-se uma razão de equivalência maior do que um, bem como a formação de outros produtos durante a combustão, tais como, monóxido de carbono, hidrogênio e negro de fumo (carbono).

Feitas essas considerações, é possível mostrar então os cálculos da razão de equivalência das chamas 1 a 8, as quais são ilustradas na Tabela 12 do Capítulo 4. Para tanto, será detalhado a seguir o cálculo para a chama padrão (chama 3), na qual a vazão de 40 L/(min) de ar de revestimento foi empregada.

A combustão estequiométrica de 1 mol de p-xileno (C_8H_{10}) requer, de acordo com

a Equação (1.1), 10,5 mols de oxigênio, conforme mostrado abaixo:



Desse modo, de acordo com a Equação (1.2), a razão estequiométrica Combustível/Oxidante, para a chama 3, é:

$$\phi_{\text{estequiométrica}} = \frac{1}{10,5} = 0,09524. \quad (1.4)$$

Considerando as seguintes propriedades do oxigênio:

$$M_{O_2} = 32 \frac{kg}{kmol}, \quad (1.5)$$

$$\rho_{O_2}(298,15 K) = 1,299 \frac{kg}{m^3},$$

e considerando também que o ar é constituído de 20,95% de oxigênio (fração volumétrica de oxigênio igual a 0,2095), tem-se que a taxa molar de oxigênio (\dot{n}_{O_2}) como gás de revestimento pode ser calculada, a partir das taxas volumétrica (\dot{V}_{O_2}) e mássica (\dot{m}_{O_2}), como:

$$\begin{aligned} \dot{V}_{O_2} &= 0,2095 * 40 \frac{L}{min} = 8,38 \frac{L}{min}, \\ \dot{m}_{O_2} &= 8,38 \frac{L}{min} * 0,001 \frac{m^3}{L} * 1,299 \frac{kg}{m^3} = 0,01088 \frac{kg}{min} = 0,0001814 \frac{kg}{s}, \\ \dot{n}_{O_2} &= \frac{0,0001814 \frac{kg}{s}}{0,032 \frac{kg}{mol}} = 0,00567 \frac{mol}{s}. \end{aligned} \quad (1.6)$$

As propriedades do p-xileno líquido fornecem, de maneira análoga, a taxa molar do

p-xileno:

$$\begin{aligned}
 M_{C_8H_{10}} &= 106,16 \frac{kg}{kmol}, \\
 \rho_{C_8H_{10}}(298,15 K) &= 864 \frac{kg}{m^3}, \\
 \dot{V}_{C_8H_{10}} &= 0,005 \frac{L}{min}, \\
 \dot{m}_{C_8H_{10}} &= 0,005 \frac{L}{min} * 0,001 \frac{m^3}{L} * 864 \frac{kg}{m^3} = 0,00432 \frac{kg}{min} = 0,000072 \frac{kg}{s}, \\
 \dot{n}_{C_8H_{10}} &= \frac{0,000072 \frac{kg}{s}}{0,10616 \frac{kg}{mol}} = 0,000678 \frac{mol}{s}.
 \end{aligned} \tag{1.7}$$

A razão atual de Combustível/Oxidante, na Equação (1.2), é obtida pela divisão da taxa de combustível atual pela taxa de oxigênio atual:

$$\phi_{atual} = \frac{0,000678 \frac{mol}{s}}{0,00567 \frac{mol}{s}} = 0,1196, \tag{1.8}$$

o que leva a seguinte razão de equivalência para a chama 3 (40 L/(min) de ar):

$$\phi = \frac{\phi_{atual}}{\phi_{estequiométrica}} = \frac{0,1196}{0,09524} = 1,26. \tag{1.9}$$

A razão de equivalência para as demais chamas (chamas 1, 2, 4, 5, 6, 7 e 8) é, desse modo, calculada de maneira análoga a que foi feita para a chama 3.

A.2 Cálculo das Massas Estequiométricas para a Combustão do Negro de Fumo e Combustível

O cálculo das massas estequiométricas do negro de fumo (ν_{soot}) e do combustível (ν_{fuel}), que são empregadas no cálculo da taxa de combustão de Magnussen, nos modelos de formação de negro de fumo, para todos os estudos numéricos realizados no presente trabalho é detalhado nesta seção.

A estequiometria para a combustão do negro de fumo é definida como a razão da massa de oxigênio requerida para queimar 1 kg de negro de fumo (carbono puro):



sendo as massas molares do oxigênio e do carbono dadas, respectivamente, por:

$$M_{O_2} = 32 \frac{kg}{kmol}, \quad (1.11)$$

$$M_C = 12 \frac{kg}{kmol},$$

temos que:

$$v_{soot} = \frac{32 \frac{kg}{kmol}}{12 \frac{kg}{kmol}} = 2,6667. \quad (1.12)$$

Analogamente, a estequiometria para a combustão do combustível é a massa de oxigênio necessária para queimar 1 kg de combustível (p-xileno):



sendo as massas molares do p-xileno e do hidrogênio dadas, respectivamente, por:

$$M_{C_8H_{10}} = 106,16 \frac{kg}{kmol}, \quad (1.14)$$

$$M_H = 1 \frac{kg}{kmol},$$

temos que,

$$v_{Fuel} = \frac{10,5 * 32 \frac{kg}{kmol}}{8 * 12 \frac{kg}{kmol} + 10 * 1 \frac{kg}{kmol}} = 3,17. \quad (1.15)$$

APÊNDICE B

FUNÇÕES DEFINIDAS PELO USUÁRIO - UDFS

Neste apêndice são apresentadas as UDF's utilizadas para a implementação do modelo de duas etapas e do modelo desenvolvido no *software* comercial *Fluent 14.5.7* com o intuito de se avaliar a produção de negro de fumo em reatores FSP. Primeiramente, o arquivo “.c” da UDF referente ao modelo de duas etapas, que foi gerado para realizar a verificação da incorporação das UDF's no código CFD, é ilustrado. Na sequência, o arquivo da UDF utilizada para implementar o modelo semi-empírico desenvolvido no presente trabalho é exposto.

B.1 VERIFICAÇÃO DA IMPLEMENTAÇÃO DA UDF - MODELO DE DUAS ETAPAS

Os escalares (*User-Defined Scalars* - UDS) que representam a fração mássica do negro de fumo e a concentração numérica dos núcleos radicais, referentes ao modelo de duas etapas, são introduzidos no código CFD. Para cada escalar definido pelo usuário, uma equação de transporte é resolvida, na qual a difusividade e o termo fonte são fornecidos por uma função definida pelo usuário (UDF) com a ajuda de macros específicas fornecidas pelo *ANSYS Fluent 14.5.7*. Desse modo, o código referente a implementação do modelo de duas etapas é explicado em detalhes a seguir.

Na primeira parte do código, as constantes gerais aplicadas nos cálculos são definidas. Os valores padrões do modelo de duas etapas são mantidos. Na sequência, os termos fontes para as equações de transporte da fração mássica de negro de fumo e da concentração numérica de núcleos radicais são formulados, definindo-se as variáveis necessárias, bem como as equações para o cálculo de tais variáveis. Os eventuais valores negativos para os escalares definidos pelo usuário são removidos. Além disso, algumas memórias definidas pelo usuário (UDM) são definidas com o intuito de monitorar o cálculo durante a simulação. Os cálculos das difusividades turbulentas dos núcleos radicais e do negro de fumo são então fornecidos. O primeiro termo do lado direito da equação da difusividade (10^{-5}) é adicionado

no cálculo para considerar a difusividade molecular em regiões onde a velocidade local e, portanto, a viscosidade turbulenta são zero. Por fim, na última parte do arquivo, os nomes dos escalares e memórias são definidos e sua inicialização é implementada. Além disso, o fluxo de cada escalar definido pelo usuário na saída do reator é calculado com a ajuda da macro *DEFINE_PROFILE*, uma vez que a mesma captura o valor do fluxo local e o escalar definido pelo usuário em cada face, imediatamente antes da saída do reator.

```
1 #include "udf.h"
2 #include "mem.h"
3 #include "prop.h"
4 #include "math.h"
5
6 /*****
7 /*          UDF para os Escalares:          */
8 /*      Concentração Numérica dos Núcleos Radicais (Escalar 0)      */
9 /*          Fração Mássica (Escalar 1)          */
10 *****/
11
12
13 /*****
14 /*          DECLARAÇÃO DAS CONSTANTES          */
15 *****/
16
17 real m_p = 1.115055953e-20; /* massa média das partículas
18                             de negro de fumo [kg/#] */
19 real Na = 6.022141e26; /* Número de Avogadro (#/kmol) */
20 real M_F = 106.165; /* Peso molar do combustível (kg/kmol) */
21 real D_0 = 2.2e-8; /* Diâmetro médio de do negro de
22                             fumo (m) */
23 real rho_s = 2000; /* Massa específica do negro de
24                             fumo (kg/m^3) */
25 real a_0 = 2.32e17; /* Fator preexponencial para a formação
26                             de núcleos [(1e+15 partículas)/s] */
27 real T_a = 90000; /* Temperatura de ativação para a
28                             formação de núcleos relacionada a
29                             energia de quebra das ligações (K) */
30 real a = 1e+5; /* Tempo característico de partículas
31                             primárias formadas a partir dos
32                             radicais (1/s) */
33 real b = 8e-14; /* Coef. de terminação dos núcelos pela
34                             colisão com partículas de negro de
35                             fumo [m^3/(#*s)] */
36 real F = 100; /* Parâmetro da reação por ramificação
37                             em cadeia (1/s) */
38 real g_0 = 1e-15; /* Terminação das partículas de negro
```



```

39         de fumo [m3/(#*s)] */
40 real A_comb = 4;           /* Cte de Magnussen para combustão */
41 real eps1 = 1e-7;         /* Valor mínimo para a fração mássica */
42 real eps2 = 1e-10;        /* Mecanismo de reação por ramificação em
43                             cadeia é limitado até que este valor
44                             de taxa de formação de radicais esteja
45                             presente */
46
47 /*****
48
49
50 /*-----*/
51 /*          Previnindo valores negativos dos escalares          */
52 /*-----*/
53
54 if(C_UDSI(c,t,0) <= 0.) { C_UDSI(c,t,0) = 0.; }
55 if(C_UDSI(c,t,1) <= 0.) { C_UDSI(c,t,1) = 0.; }
56
57 /*****
58 /*          TERMO FONTE DA FRAÇÃO MÁSSICA DO NEGRO DE FUMO          */
59 /*****
60
61 DEFINE_SOURCE(soot_mf_src , c , t , dS , eqn)
62 {
63     real dydt;
64     real N_soot;
65     real n_nuclei;
66     real soot_form1;
67     real soot_form2;
68     real growth_oxi;
69     real soot_oxi;
70     real epsilon_k;
71     real term;
72
73 /*-----*/
74 /*          Determinação dos parâmetros necessários para o cálculo do          */
75 /*          termo fonte da fração mássica de soot          */
76 /*-----*/
77
78 n_nuclei = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,0)*(1.e+15); /* [# / m3 ] */
79 N_soot = (C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,1))/(m_p); /* [# / m3 ] */
80 C_UDMI(c,t,9) = N_soot;
81 epsilon_k = 0.09*C_0(c,t);
82 term = 0.;
83 if(C_YI(c,t,1) >= 1.e-4)
84 {

```

```
85 term = (C_YI(c,t,1)/((C_UDSI(c,t,1)*2.6667)+(C_YI(c,t,4)*3.17)));
86 }
87
88 /*-----*/
89 /*      Determinação da equação governante para a oxidação      */
90 /*      (função da fração mássica de oxigênio disponível)      */
91 /*-----*/
92
93 if(term<1.)          /* combustão incompleta */
94 {
95     soot_oxi = A_comb*C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,1)*epsilon_k*term;
96     /* Considera R2 */
97 }
98 else
99 {
100     soot_oxi = A_comb*C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,1)*epsilon_k;
101     /* Considera R1. Redução da concentração de núcleos radicais devido
102        a oxidação por oxigênio [#/ (m3s)] */
103 }
104
105 /*-----*/
106 /*      Cálculo dos termos de formação e terminação      */
107 /*-----*/
108
109 soot_form1 = m_p*a*n_nuclei;
110 soot_form2 = m_p*b*N_soot*n_nuclei;
111 growth_oxi = soot_oxi;
112
113 /*-----*/
114 /*      Previnindo valores negativos de oxidação      */
115 /*-----*/
116
117 if(growth_oxi <= 0.)
118 {
119     growth_oxi = 0.;
120 }
121
122 /*-----*/
123 /*      Cálculo do termo fonte da fração mássica de negro de fumo      */
124 /*-----*/
125
126 dydt = soot_form1-soot_form2-growth_oxi;
127
128 /*-----*/
129 /*      Memórias definidas pela usuária      */
130 /*-----*/
```

```

131
132 C_UDMI(c,t,0) = soot_form1;      /* Taxa de formação de negro de
133                                fumo [kg/(m^3*s)] */
134 C_UDMI(c,t,1)= soot_form2;      /* Taxa de terminação de negro de
135                                fumo kg/(m^3*s)] */
136 C_UDMI(c,t,2)= growth_oxi;      /* Taxa de oxidação kg/(m^3*s)] */
137
138 dS[eqn] = 0.;
139 return dydt;
140 }
141
142 /*-----*/
143
144
145 /*-----*/
146 /*  TERMO FONTE DA CONCENTRAÇÃO NUMÉRICA DOS NÚCELOS DE NEGRO DE FUMO */
147 /*-----*/
148
149 DEFINE_SOURCE(nuclei_nc_src,c,t,dS,eqn)
150 {
151     real dndt;
152     real N_soot;
153     real C_Fuel;
154     real N_Fuel;
155     real C_Fuel_Mass;
156     real n_nuclei;
157     real nuclei_form1;
158     real nuclei_form2;
159     real nuclei_term;
160     real nuclei_oxi;
161     real term;
162     real epsilon_k;
163     real nuclei_comb;
164
165     /*-----*/
166     /*      Determinação dos parâmetros necessários para o cálculo do      */
167     /*      termo fonte da concentração numérica de negro de fumo          */
168     /*-----*/
169
170     n_nuclei = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,0);
171     N_soot = (C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,1))/(m_p); /* [# / m^3] */
172
173     /*-----*/
174     /*      Considerando a fração mássica do combustível igual a          */
175     /*      zero nas regiões onde a fração mássica é menor que 1e-07      */
176     /*-----*/

```

```

177
178 C_Fuel_Mass = 0.;
179 if (C_YI(c,t,4) >= eps1)
180 {
181   C_Fuel_Mass = (C_YI(c,t,4)*C_R(c,t));
182 }
183
184 /*-----*/
185 /*           Cálculo dos termos de formação e terminação           */
186 /*-----*/
187
188 nuclei_form1 = (a_0*C_Fuel_Mass*exp((-T_a)/(C_T(c,t)))); /* Formação
189 espontânea de núcleos radicais fora das moléculas do combustível
190 [#/(m^3*s)] */
191 nuclei_form2 = F*n_nuclei; /* Formação de núcleos radicais por
192 mecanismos de reações em cadeias [#/(m^3*s)] */
193
194 /*-----*/
195 /* Negligenciando as reações de ramificação em cadeia dos núcleos */
196 /* nas regiões onde a taxa de formação de núcleos é menor que */
197 /* 1e-10 para prevenir acúmulo de núcleos radicais nessas regiões */
198 /*-----*/
199
200 if(nuclei_form1 <= eps2)
201 {
202   nuclei_form2 = 0.;
203 }
204 nuclei_term = g_0*N_soot*n_nuclei; /* Redução da concentração
205 dos núcleos radicais devido as colisões entre os núcleos e as
206 partículas de soot [#/(m^3*s)] */
207 epsilon_k = 0.09*C_0(c,t);
208
209 term = 0.;
210 if(C_YI(c,t,1) >= 1.e-4)
211 {
212   term = (C_YI(c,t,1)/((C_UDSI(c,t,1)*2.6667)+(C_YI(c,t,4)*3.17)));
213 }
214
215 /*-----*/
216 /*           Determinação da equação governante para a oxidação           */
217 /*           (função da fração mássica de oxigênio disponível)           */
218 /*-----*/
219
220 if(term<1.) /* combustão incompleta */
221 {
222   nuclei_oxi = A_comb*C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,0)*epsilon_k*term;

```

```

223  /* Considera R2 */
224  }
225  else
226  {
227    nuclei_oxi = A_comb*C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,0)*epsilon_k;
228    /* Considera R1. Redução da concentração de núcleos radicais devido
229       a oxidação por oxigênio [#/(m^3*s)] */
230  }
231
232  nuclei_comb = nuclei_oxi;
233
234  /*-----*/
235  /*           Cálculo do termo fonte da concentração numérica           */
236  /*           dos núcleos de negro de fumo                               */
237  /*-----*/
238
239  dndt = nuclei_form1+nuclei_form2-nuclei_term-nuclei_comb;
240
241  /*-----*/
242  /*           Memórias definidas pelo usuário                           */
243  /*-----*/
244
245  C_UDMI(c,t,3) = nuclei_form1; /* Formação 1 dos núcleos [#/(m^3*s)] */
246  C_UDMI(c,t,4) = nuclei_form2; /* Formação 2 dos núcleos [#/(m^3*s)] */
247  C_UDMI(c,t,5) = nuclei_term; /* Terminação dos núcleos [#/(m^3*s)] */
248  C_UDMI(c,t,6) = nuclei_comb; /* Oxidação dos núcleos [#/(m^3*s)] */
249
250  dS[eqn] = 0.;
251  return dndt;
252  }
253
254  /*-----*/
255
256
257  /*-----*/
258  /*           DIFUSIVIDADE TURBULENTA DOS NÚCLEOS RADICAIS           */
259  /*-----*/
260
261  DEFINE_DIFFUSIVITY(nuclei_diff,c,t,i)
262  {
263    real D;
264    D = (1.e-5)+(C_MU_T(c,t)/0.7); /* Soma da viscosidade molecular e da
265       viscosidade turbulenta. No de Schmidt turbulento 0.7 - Fluent */
266    return D;
267  }
268

```

```

269 /*****
270 /*      DIFUSIVIDADE TURBULENTA DAS PARTÍCULAS DE NEGRO DE FUMO      */
271 /*****
272
273 DEFINE_DIFFUSIVITY(soot_diff,c,t,i)
274 {
275     real D;
276     D = (1.e-5)+(C_MU_T(c,t)/0.7); /* Soma da viscosidade molecular e da
277     viscosidade turbulenta. No de Schmidt turbulento 0.7 - Fluent */
278     return D;
279 }
280
281 /*****
282
283 /*****
284 /*****INICIALIZAÇÃO DOS VALORES DOS ESCALARES E*****
285 /*****DAS MEMÓRIAS DEFINIDOS PELO USUÁRIO*****
286 /*****
287
288 DEFINE_ON_DEMAND(init_sim)
289 {
290     Domain *d; Thread *t; cell_t c; d = Get_Domain(1);
291     thread_loop_c(t,d)
292     {
293         begin_c_loop(c,t)
294         {
295             C_UDSI(c,t,0)=0.; C_UDSI(c,t,1)=0.;           /* escalares */
296             C_UDMI(c,t,0)=0.; C_UDMI(c,t,1)=0.; C_UDMI(c,t,2)=0.; /* memórias */
297             C_UDMI(c,t,3)=0.; C_UDMI(c,t,4)=0.; C_UDMI(c,t,5)=0.; /* memórias */
298             C_UDMI(c,t,6)=0.;           /* memórias */
299         }
300         end_c_loop(c,t)
301     }
302 }
303
304 /*****
305
306 /*****
307 /*      DEFINIÇÃO DO FLUXO NA SAÍDA DO REATOR PARA      */
308 /*      CADA ESCALAR DEFINIDO      */
309 /*****
310
311 DEFINE_PROFILE(teste_profile,t,i)
312 {
313     face_t f;
314     cell_t c0; Thread *t0;

```

```

315 begin_f_loop(f,t)
316 {
317   c0 = F_CO(f,t); t0 = F_CO_THREAD(f,t);
318   if(F_FLUX(f,t) <= 0.0) {F_PROFILE(f,t,i) = 0.0;}
319   else {F_PROFILE(f,t,i) = F_FLUX(f,t)*C_UDSI(c0,t0,i);}
320 }
321 end_f_loop(f,t)
322 }
323
324 /*****
325
326 /*****
327 /***SET UP DOS NOMES DOS ESCALARES E MEMÓRIAS DEFINIDOS PELO USUÁRIO***/
328 /*****
329
330 DEFINE_ON_DEMAND(names)
331 {
332   Set_User_Scalar_Name(0,"Nuclei-Number-Concentration (#/kg)");
333   Set_User_Scalar_Name(1,"Soot-Mass fraction");
334   Set_User_Memory_Name(0,"Soot-MF-Formation [kg/m^3*s]");
335   Set_User_Memory_Name(1,"Soot-MF-Termination [kg/m^3*s]");
336   Set_User_Memory_Name(2,"Soot-MF-Oxidation [kg/m^3*s]");
337   Set_User_Memory_Name(3,"Nuclei-Formation-1 [#m^3*s]");
338   Set_User_Memory_Name(4,"Nuclei-Formation-2 [#m^3*s]");
339   Set_User_Memory_Name(5,"Nuclei-Termination [#m^3*s]");
340   Set_User_Memory_Name(6,"Nuclei-Oxidation [#m^3*s]");
341 }
342
343 /*****

```

B.2 UDF - MODELO DESENVOLVIDO

Os escalares que representam a fração mássica do negro de fumo, concentração numérica dos núcleos radicais e a concentração numérica das partículas de negro de fumo, referentes ao modelo desenvolvido, são introduzidos no código CFD. Para cada escalar definido pelo usuário, uma equação de transporte é resolvida, na qual a difusividade e o termo fonte são fornecidos por uma função definida pelo usuário com a ajuda de macros específicas fornecidas pelo *ANSYS Fluent 14.5.7*. Desse modo, o código referente a implementação do modelo desenvolvido é explicado em detalhes a seguir.

Na primeira parte do código, as constantes gerais aplicadas nos cálculos são definidas. Os valores padrões do modelo de duas etapas são mantidos. Na sequência, os termos fontes para as equações de transporte da fração mássica de negro de fumo, da concentração numérica das partículas de negro de fumo e da concentração numérica de

núcleos radicais são formulados, definindo-se as variáveis necessárias, bem como as equações para o cálculo de tais variáveis. Os eventuais valores negativos para os escalares definidos pelo usuário são removidos. Além disso, algumas memórias definidas pelo usuário são definidas com o intuito de monitorar o cálculo durante a simulação. Os cálculos das difusividades turbulentas dos núcleos radicais e do negro de fumo são então fornecidos. O primeiro termo do lado direito da equação da difusividade (10^{-5}) é adicionado no cálculo para considerar a difusividade molecular em regiões onde a velocidade local e, portanto, a viscosidade turbulenta são zero. Por fim, na última parte do arquivo, os nomes dos escalares e memórias são definidos e sua inicialização é implementada. Além disso, o fluxo de cada escalar definido pelo usuário na saída do reator é calculado com a ajuda da macro *DEFINE_PROFILE*, uma vez que a mesma captura o valor do fluxo local e o escalar definido pelo usuário em cada face, imediatamente antes da saída do reator.

```
1 #include "udf.h"
2 #include "mem.h"
3 #include "prop.h"
4 #include "math.h"
5 #include "sg_mem.h"
6 #include "materials.h"
7
8 /*****
9 /*****UDF para os escalares:*****/
10 /*      Concentração Numérica dos Núcleos Radicais (Escalar 0)      */
11 /*      Fração Mássica (Escalar 1) */
12 /*      Concentração Numérica das Partículas (Escalar 2) */
13 /*****
14
15 /*****
16 /*****DECLARAÇÃO DAS CONSTANTES*****/
17 /*****
18
19
20 real R = 8314.4598;          /* Cte universal dos gases
21                             (kg*m^2)/(s^2*kmol*K) */
22 real Na = 6.022141e26;      /* Número de Avogadro (#/kmol) */
23 real M_F = 106.165;        /* Peso molar do combustível (kg/kmol) */
24 real M_C = 12;            /* Peso molar do carbono (kg/kmol) */
25 real m = 8;               /* Número de átomos carbono na molécula
26                             de HC*/
27 real pi = 3.1415926;      /* pi */
28 real D_0 = 1e-9;          /* Diâmetro de nucleação (m) */
29 real rho_s = 1900;        /* Massa específica do negro de
30                             fumo (kg/m^3) */
31 real a_0 = 2.32e17;        /* Fator preexponencial para a formação
```



```

32                                     de núcleos [(1e+15 partículas)/s] */
33 real T_a = 90000;                    /* Temperatura de ativação para a
34                                     formação de núcleos relacionada a
35                                     energia de quebra das ligações (K) */
36 real a = 1e+5;                       /* Tempo característico de partículas
37                                     primárias formadas a partir dos
38                                     radicais (1/s) */
39 real b = 8e-14;                      /* Coef. de terminação dos núcelos pela
40                                     colisão com partículas de negro de
41                                     fumo [m^3/(#*s)] */
42 real F = 100;                        /* Parâmetro da reação por ramificação
43                                     em cadeia (1/s) */
44 real g_0 = 1e-15;                   /* Terminação das partículas de negro
45                                     de fumo[m^3/(#*s)] */
46 real A_comb = 4;                    /* Cte de Magnussen para combustão */
47 real k_coag = 1.05e-12;             /* Parâmetro de coagulação
48                                     [m^(2.5)/(s*K^(0.5))]*
49 real k_a_const = 1.973847e-3;       /* Parâmetro de reação em oxigênio
50                                     [kmol/(m^2*s*Pa)] */
51 real k_b_const = 4.40168e-7;       /* Parâmetro de reação em oxigênio
52                                     [kmol/(m^2*s*Pa)] */
53 real k_z_const = 2.10215e-4;       /* Parâmetro de reação em oxigênio
54                                     (1/Pa) */
55 real k_t_const = 1.51e6;            /* Parâmetro de reação em oxigênio
56                                     [kmol/(m^2*s)]*/
57 real eps1 = 1e-7;                  /* Valor mínimo para a fração mássica */
58 real eps2 = 1e-8;                  /* Mecanismo de reação por ramificação em
59                                     cadeia é limitado até que este valor
60                                     de taxa de formação de radicais esteja
61                                     presente */
62 real B_1 = 1232.4;                  /* Coef. do modelo de radiação do negro
63                                     de fumo [m^2/kg] */
64 real C_1 = 4.8e-4;                  /* Coef. do modelo de radiação do negro
65                                     de fumo [K^-1] */
66 real T_inf = 300;                  /* Temperatura do ambiente radioativo
67                                     (K) */
68 real sigma_bolt = 5.6697e-8;      /* Constante de Stefan-Boltzmann
69                                     (W/(m^2*K^4)) */
70
71
72 /*-----*/
73 /*                               CTEs DO FLUENT UTILIZADAS NA UDF                               */
74 /*-----*/
75
76 /* C_R(c,t) => densidade na célula c e no thread t (kg/m^3) */
77 /* C_P(c,t) => pressão estática na célula c e no thread t (Pa) */

```

```

78 /* C_T(c,t) => temperatura na célula c e no thread t (K) */
79 /* C_0(c,t) => taxa específica de dissipação na célula c e no
80    thread t */
81 /* C_MU_T => viscosidade Eddy na célula c e no thread t [kg/(m*s)] */
82 /* C_UDSI(c,t,0) => escalar 0 definido pelo usuário na célula c e no
83    thread t => Concentração Numérica Normalizada dos Núcleos Radicais
84    (#/kg) */
85 /* C_UDSI(c,t,1) => escalar 1 definido pelo usuário na célula c e no
86    thread t => Fração Mássica do Negro de Fumo (-) */
87 /* C_UDSI(c,t,2) => escalar 2 definido pelo usuário na célula c e no
88    thread t => Concentração Numérica Normalizada das Partículas de
89    Negro de Fumo (#/kg) */
90 /* C_YI(c,t,1) => Fração mássica do oxigênio na célula c e no
91    thread t */
92 /* C_YI(c,t,3) => Fração mássica do vapor de água na célula c e no
93    thread t */
94 /* C_YI(c,t,4) => Fração mássica do xileno na célula c e no
95    thread t */
96
97 /* Vale ressaltar que os valores calculados para os escalares 0 e 2
98    definidos pelo usuário são valores normalizados. Para obter os
99    valores reais da concentração dos núcleos ou das partículas de negro
100    de fumo os valores calculados precisam ser multiplicados por 10^15 */
101
102 /*****
103
104 /*-----*/
105 /*          Desconsiderando os valores negativos dos escalares          */
106 /*          definidos pelo usuário                                     */
107 /*-----*/
108
109 if(C_UDSI(c,t,0) <= 0.) { C_UDSI(c,t,0) = 0.; }
110 if(C_UDSI(c,t,1) <= 0.) { C_UDSI(c,t,1) = 0.; }
111 if(C_UDSI(c,t,2) <= 0.) { C_UDSI(c,t,2) = 0.; }
112
113 /*****
114 /*****TERMO FONTE DA FRAÇÃO MÁSSICA DO NEGRO DE FUMO*****/
115 /*****
116
117 DEFINE_SOURCE(soot_mf_src ,c,t,dS,eqn)
118 {
119     real dydt;          /* Termo fonte da eq. de transporte para a fração
120                        mássica de negro de fumo [kg/(m^3*s)] */
121     real KG_incep;     /* Descreve a frequência de colisão entre
122                        partículas de negro de fumo e moléculas do HC
123                        (m^3*kg)/(kmol*s) */

```

```

124 real N_soot;          /* Concentração numérica de partículas de negro
125                        de fumo ( $\#/m^3$ ) */
126 real n_nuclei;      /* Concentração numérica de núcleos ( $\#/m^3$ ) */
127 real C_Fuel;        /* Concentração molar do combustível ( $kmol/m^3$ ) */
128 real C_a;           /* Massa da partícula de negro de fumo na
129                        nucleação (kg) */
130 real V_p;           /* Volume da partícula de negro de fumo ( $m^3$ ) */
131 real D_p;           /* Diâmetro da partícula de negro de fumo (m) */
132 real A_s;           /* Área superficial da partícula de negro de
133                        fumo ( $m^2$ ) */
134 real S_ox;          /* Termo para a oxidação de negro de fumo por
135                        O2 e OH [ $kg/(m^2*s)$ ]*/
136 real S_O2;          /* Oxidação por O2 [ $kg/(m^2*s)$ ] */
137 real k_a;           /* Taxa de reação A na oxidação de O2
138                        [ $kmol/(m^2*s*Pa)$ ] */
139 real k_b;           /* Taxa de reação B na oxidação de O2
140                        [ $kmol/(m^2*s*Pa)$ ] */
141 real k_z;           /* Taxa de reação Z na oxidação de O2 ( $1/Pa$ ) */
142 real k_t;           /* Taxa de reação T na oxidação de O2
143                        [ $kmol/(m^2*s)$ ] */
144 real x;             /* Fração de sítios ativos A na superfície */
145 real p_O2;          /* Pressão parcial de O2 (Pa) */
146 real growth_surface; /* Massa adicionada por crescimento superficial
147                        [ $kg/(m^3*s)$ ] */
148 real growth_nuclei; /* Massa adicionada pelos núcleos [ $kg/(m^3*s)$ ] */
149 real growth_oxi;   /* Perda de massa devido a oxidação
150                        [ $kg/(m^3*s)$ ] */
151 real p1;            /* Base para o cálculo do diâmetro da partícula
152                        de negro de fumo ( $m^3$ ) */
153 real c1;            /* Expoente para o cálculo do diâmetro da
154                        partícula de negro de fumo */
155 real p2;            /* Parâmetro para o cálculo de KG_incep */
156 real c2;            /* Cte para o cálculo de KG_incep */
157
158
159 /*-----*/
160 /*          Cálculo dos parâmetros necessários para o cálculo do          */
161 /*          termo fonte da fração mássica de negro de fumo          */
162 /*-----*/
163
164 p2 = (8.*R*C_T(c,t))/(pi*M_F);
165 c2 = ((pi*(pow(D_0,2)))/4.)*M_C*m;
166 KG_incep = sqrt(p2)*c2;
167 n_nuclei = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,0)*(1.e+15);
168 N_soot = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,2)*(1.e+15);
169 C_Fuel = (C_YI(c,t,4)*C_R(c,t))/M_F;

```

```

170 C_a = rho_s*(pi/6.)*(pow(D_0,3.)); /* considerando o núcleo esférico */
171
172 /*-----*/
173 /* Cálculo da área superficial de uma partícula de negro de fumo */
174 /* Previnindo o cálculo de volume infinito da partícula */
175 /*-----*/
176
177 if(N_soot <= 1.)
178 {
179     V_p = 0.;
180 }
181 else
182 {
183     V_p = (((C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,1))/N_soot))*(1./rho_s);
184 }
185
186 p1 = (6./pi)*V_p;
187 c1 = 0.3333333333333333;
188 D_p = pow(p1,c1);
189 A_s = pi*(pow(D_p,2));
190
191 /*-----*/
192 /* Cálculo do termo de oxidação da massa de negro de fumo */
193 /*-----*/
194
195 k_a = k_a_const*exp((-1.2552e+8)/(R*C_T(c,t)));
196 k_b = k_b_const*exp((-6.35968e+7)/(R*C_T(c,t)));
197 k_z = k_z_const*exp((1.71544e+7)/(R*C_T(c,t)));
198 k_t = k_t_const*exp((-4.05848e+8)/(R*C_T(c,t)));
199 p_02 = C_YI(c,t,1)*(C_P(c,t)+101325.);
200 x = 1./(1.+((k_t/(k_b)*(C_P(c,t)+101325.))));
201 S_02 = M_C*((k_a*p_02*x)/(1.+k_z*p_02))+k_b*p_02*(1.-x);
202 S_ox = S_02;
203
204 /*-----*/
205 /* Cálculo dos termos de formação e terminação */
206 /*-----*/
207
208 growth_surface = KG_incep*N_soot*C_Fuel;
209 /* Adição de massa de soot devido ao crescimento superficial pelas
210 moléculas do combustível colidindo com partículas de negro de fumo
211 [kg/(m^3*s)] */
212 growth_nuclei = C_a*a*n_nuclei;
213 /* Formação de partículas primárias de negro de fumo através dos
214 núcleos radicais [kg/(m^3*s)] */
215 growth_oxi = S_ox*N_soot*A_s;

```

```
216 /* Oxidação da massa de negro de fumo na superfície das partículas
217     de negro de fumo pelo O2 [kg/(m^3*s)] */
218
219 /*-----*/
220 /*           Previnindo valores negativos de oxidação           */
221 /*-----*/
222
223 if(growth_oxi <= 0.)
224     {
225     growth_oxi = 0.;
226     }
227
228 /*-----*/
229 /*           Cálculo do termo fonte da fração mássica de negro de fumo           */
230 /*-----*/
231
232 dydt = growth_nuclei+growth_surface-growth_oxi;
233
234 /*-----*/
235 /*           Memórias definidas pelo usuário           */
236 /*-----*/
237
238 C_UDMI(c,t,0) = D_p*(1.e+06); /* Diâmetro da partícula de negro de
239                               fumo (micrometro) */
240 C_UDMI(c,t,1) = growth_surface; /* Taxa de crescimento superficial de
241                               negro de fumo [kg/(m^3*s)] */
242 C_UDMI(c,t,2) = growth_nuclei; /* Taxa de crescimento dos núcelos
243                               kg/(m^3*s)] */
244 C_UDMI(c,t,3) = growth_oxi; /* Taxa de oxidação kg/(m^3*s)] */
245
246 dS[eqn] = 0.;
247 return dydt;
248 }
249
250 /*****
251
252 /*****
253
254 DEFINE_SOURCE(yxylene_sink , c , t , dS , eqn)
255 {
256     real xileno;
257     xileno = -(C_UDMI(c,t,1)+C_UDMI(c,t,2));
258     dS[eqn] = 0.;
259     return xileno;
260 }
261
```

```

262 /*****
263
264 /*****
265 /*****TERMO FONTE DA CONCENTRAÇÃO NUMÉRICA DO NEGRO DE FUMO*****/
266 /*****
267
268 DEFINE_SOURCE(soot_nc_src ,c,t,dS,eqn)
269 {
270     real dNdt;           /* Termo fonte da eq. de transporte para a
271                          concentração numérica de negro de fumo
272                          [#/(m3*s)] */
273     real N_soot;        /* Concentração numérica normalizada das
274                          partículas de negro de fumo (#/m3) */
275     real n_nuclei;     /* Concentração numérica de núcleos (#/m3) */
276     real coag;         /* Termo de coagulação [#/(m3*s)] */
277     real soot_form;    /* Formação de negro de fumo fora dos núcleos
278                          (#/m3) */
279     real soot_term;    /* Terminação de soot pelos núcelos (#/m3) */
280     real p1;           /* Parâmetro para o cálculo do termo de
281                          coagulação */
282     real p2;           /* Parâmetro para o cálculo do termo de
283                          coagulação */
284     real c1;           /* Cte para o cálculo do termo de coagulação */
285     real c2;           /* Cte para o cálculo do termo de coagulação */
286
287 /*-----*/
288 /*          Cálculo dos parâmetros necessários para o cálculo do          */
289 /*          termo fonte da concentração numérica de negro de fumo          */
290 /*-----*/
291
292     n_nuclei = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,0);
293     N_soot = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,2);
294
295 /*-----*/
296 /*          Cálculo dos termos de formação e terminação          */
297 /*-----*/
298
299     soot_form = a*n_nuclei;           /* Formação de partículas
300     primárias de negro de fumo a partir de núcleos radicais [#/(m3*s)] */
301     soot_term = b*n_nuclei*N_soot*(1.e+15); /* Terminação de partículas
302     primárias de negro de fumo partir de núcleos radicais (reações com
303     outras espécies químicas) [#/(m3*s)] */
304
305 /*-----*/
306 /*          Cálculo do termo de coagulação          */
307 /*-----*/

```

```

308
309 p1 = (C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,1))/rho_s;
310 p2 = k_coag*sqrt(C_T(c,t));
311 c1 = 0.16666667;
312 c2 = 1.83333333;
313 coag = p2*pow(p1,c1)*pow(N_soot,c2)*(pow((1.e+15),0.833333)); /*
314 Coagulação de partículas de negro de fumo [#/(m^3*s)] */
315
316 /*-----*/
317 /* Cálculo do termo fonte da concentração numérica de negro de fumo */
318 /*-----*/
319
320 dNdt = soot_form-soot_term-coag; /* [#/(m^3*s)] */
321
322 /*-----*/
323 /*                               Memórias definidas pelo usuário                               */
324 /*-----*/
325
326 C_UDMI(c,t,4) = soot_form; /* Formação das partículas de negro de fumo
327                               [#/(m^3*s)] */
328 C_UDMI(c,t,5) = soot_term; /* Terminação das partículas de negro de
329                               fumo [#/(m^3*s)] */
330 C_UDMI(c,t,6) = coag; /* Coagulação das partículas de negro de
331                               fumo [#/(m^3*s)] */
332
333 dS[eqn] = 0.;
334 return dNdt;
335 }
336
337 /*-----*/
338
339 /*-----*/
340 /***TERMO FONTE DA CONCENTRAÇÃO NUMÉRICA DOS NÚCELOS DE NEGRO DE FUMO**/
341 /*-----*/
342
343 DEFINE_SOURCE(nuclei_nc_src ,c,t,dS,eqn)
344 {
345     real dndt; /* Termo fonte da eq. de transporte para a
346                 concentração numérica núcleos de negro de fumo
347                 [#/(m^3*s)] */
348     real N_soot; /* Concentração numérica normalizada das
349                  partículas de negro de fumo (#/m^3) */
350     real C_Fuel; /* Concentração molar do combustível (kmol/m^3) */
351     real N_Fuel; /* Concentração numérica do combustível (#/m^3) */
352     real C_Fuel_Mass; /* Concentração mássica do combustível (kg/m^3) */
353     real n_nuclei; /* Concentração numérica de núcleos (#/m^3) */

```

```

354 real nuclei_form1; /* Formação espontânea de núcleos [#/(m^3*s)] */
355 real nuclei_form2; /* Formação de núcleos por mecanismos de reações
356 em cadeia [#/(m^3*s)] */
357 real nuclei_term; /* Terminação dos núcleos pelas partículas de
358 negro de fumo [#/(m^3*s)] */
359 real nuclei_oxi; /* Oxidação dos núcleos [#/(m^3*s)] */
360 real term; /* Termo que determina o termo de oxidação */
361 real epsilon_k; /* Razão entre taxa da dissipação da energia
362 cinética turbulenta e a energia cinética
363 turbulenta (1/s) */
364 real f_t; /* Fator sensível a temperatura */
365
366 /*-----*/
367 /* Cálculo dos parâmetros necessários para o cálculo do */
368 /* termo fonte da concentração numérica de negro de fumo */
369 /*-----*/
370
371 n_nuclei = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,0);
372 N_soot = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,2);
373
374 /*-----*/
375 /* Considerando a fração mássica do combustível igual a */
376 /* zero nas regiões onde a fração mássica é menor que 1e-07 */
377 /*-----*/
378
379 C_Fuel_Mass = 0.;
380 if (C_YI(c,t,4) >= eps1)
381 {
382 C_Fuel_Mass = (C_YI(c,t,4)*C_R(c,t)); /* (kg/m^3) */
383 }
384 C_Fuel = C_Fuel_Mass/M_F; /* (kmol/m^3) */
385 N_Fuel = C_Fuel*(Na); /* (#/m^3) */
386
387 /*-----*/
388 /* Cálculo dos termos de formação e terminação */
389 /*-----*/
390
391 nuclei_form1 = (a_0*C_Fuel_Mass*exp((-T_a)/(C_T(c,t)))); /* Formação
392 espontânea de núcleos radicais fora das moléculas do combustível
393 [#/(m^3*s)] */
394 nuclei_form2 = F*n_nuclei; /* Formação de núcleos radicais por
395 mecanismos de reações em cadeias [#/(m^3*s)] */
396
397 /*-----*/
398 /* Negligenciando as reações de ramificação em cadeia dos núcleos */
399 /* nas regiões onde a taxa de formação de núcleos é menor que */

```



```

400 /* 1e-10 para prevenir acúmulo de núcleos radicais nessas regiões */
401 /*-----*/
402
403 if(nuclei_form1 <= eps2)
404 {
405     nuclei_form2 = 0.;
406 }
407 nuclei_term = g_0*N_soot*n_nuclei*(1.e+15); /* Redução da concentração
408 dos núcleos radicais devido as colisões entre os núcleos e as
409 partículas de negro de fumo (o que leva ao crescimento superficial)
410 [#/(m^3*s)] */
411 epsilon_k = 0.09*C_0(c,t);
412 term = (C_YI(c,t,1)/((C_UDSI(c,t,1)*2.6667)+(C_YI(c,t,4)*3.17)));
413 /* 2.6667 e 3.17 massa estequiométrica de negro de fumo e combustível,
414 respectivamente */
415 f_t = 1.-exp((-C_T(c,t))/1800.);
416
417 /*-----*/
418 /*      Determinação da equação governante para a oxidação      */
419 /*      (função da fração mássica de oxigênio disponível)      */
420 /*-----*/
421
422 if(term<1.) /* combustão incompleta */
423 {
424     nuclei_oxi = A_comb*n_nuclei*epsilon_k*term*(f_t); /* Considera R2 */
425 }
426 else
427 {
428     nuclei_oxi = A_comb*n_nuclei*epsilon_k*(f_t); /* Considera R1. Redução
429 da concentração de núcleos radicais devido a oxidação por oxigênio
430 [#/(m^3*s)] */
431 }
432
433 /*-----*/
434 /*      Cálculo do termo fonte da concentração numérica      */
435 /*      dos núcleos de negro de fumo      */
436 /*-----*/
437
438 dndt = nuclei_form1+nuclei_form2-nuclei_term-nuclei_oxi; /*
439 [#/(m^3*s)] */
440
441 /*-----*/
442 /*      Memórias definidas pelo usuário      */
443 /*-----*/
444
445 C_UDMI(c,t,7) = nuclei_form1; /* Formação 1 dos núcleos [#/(m^3*s)] */

```

```

446 C_UDMI(c,t,8) = nuclei_form2; /* Formação 2 dos núcleos [#/(m^3*s)] */
447 C_UDMI(c,t,9)= nuclei_term; /* Terminação dos núcleos [#/(m^3*s)] */
448 C_UDMI(c,t,10)= nuclei_oxi; /* Oxidação dos núcleos [#/(m^3*s)] */
449
450 dS[eqn] = 0.;
451 return dndt;
452 }
453
454 /*****
455
456 /*****
457 /*****DIFUSIVIDADE TURBULENTA DOS NÚCLEOS RADICAIS*****/
458 /*****
459
460 DEFINE_DIFFUSIVITY(nuclei_diff,c,t,i)
461 {
462 real D;
463 D = (1.e-5)+(C_MU_T(c,t)/0.7); /* Soma da viscosidade molecular e da
464 viscosidade turbulenta. No de Schmidt turbulento 0.7 do Fluent */
465 return D;
466 }
467
468 /*****
469 /*****DIFUSIVIDADE TURBULENTA DAS PARTÍCULAS DE NEGRO DE FUMO*****/
470 /*****
471
472 DEFINE_DIFFUSIVITY(soot_diff,c,t,i)
473 {
474 real D;
475 D = (1.e-5)+(C_MU_T(c,t)/0.7); /* Soma da viscosidade molecular e da
476 viscosidade turbulenta. No de Schmidt turbulento 0.7 do Fluent */
477 return D;
478 }
479
480 /*****
481
482 /*****
483 /*****MODELOS DE RADIAÇÃO DO NEGRO DE FUMO*****/
484 /*****
485
486 /*-----*/
487 /* Cálculo via coeficiente de absorção efetivo */
488 /*-----*/
489
490 /*-----*/
491 /* Modelo de Widmann (2003) */

```

```

492 /*-----*/
493
494 DEFINE_WSGGM_ABS_COEFF(user_wsggm_abs_coeff,c,t,xi,p_t,s,soot_conc,
495                        Tcell,nb,ab_wsggm,ab_soot)
496 {
497     real a_s;          /* Coeficiente de absorção efetivo para o negro de
498                        fumo [1/m] */
499     real a_g;
500
501 /*-----*/
502 /*      Cálculo do coeficiente de absorção do negro de fumo      */
503 /*-----*/
504     a_g = *ab_wsggm;
505     C_UDMI(c,t,11) = *ab_wsggm;
506     C_UDMI(c,t,12) = a_g;
507
508     a_s = 2370.*(C_T(c,t))*(C_UDSI(c,t,1))*(C_R(c,t))/rho_s;
509
510 /*-----*/
511 /*      Cálculo do coeficiente de absorção efetivo      */
512 /*-----*/
513
514     *ab_wsggm = a_s+a_g;
515     C_UDMI(c,t,13) = a_s;
516     C_UDMI(c,t,14) = *ab_wsggm;
517     C_UDMI(c,t,15) = a_g;
518
519 }
520
521 /*-----*/
522 /*      Modelo de Sazhin (1994)      */
523 /*-----*/
524
525 DEFINE_WSGGM_ABS_COEFF(user_wsggm_abs_coeff,c,t,xi,p_t,s,soot_conc,
526                        Tcell,nb,ab_wsggm,ab_soot)
527 {
528     real a_s;          /* Coeficiente de absorção efetivo para o negro de
529                        fumo [1/m] */
530     real a_g;
531
532 /*-----*/
533 /*      Cálculo do coeficiente de absorção do negro de fumo      */
534 /*-----*/
535     a_g = *ab_wsggm;
536     a_s = B_1*(C_UDSI(c,t,1))*(C_R(c,t))*(1.+C_1*(C_T(c,t)-2000.));
537

```

```

538 /*-----*/
539 /*           Cálculo do coeficiente de absorção efetivo           */
540 /*-----*/
541
542 *ab_wsggm = a_s+a_g;
543 C_UDMI(c,t,16) = a_s;
544 C_UDMI(c,t,17) = *ab_wsggm;
545 C_UDMI(c,t,18) = a_g;
546
547 }
548
549 /*-----*/
550 /*           Cálculo via fluxo de radiação           */
551 /*-----*/
552
553 /*-----*/
554 /*           Modelo de Widmann (2003)           */
555 /*-----*/
556
557 DEFINE_SOURCE(energy_src,c,t,dS,eqn)
558 {
559     real dqdt;           /* Termo fonte da eq. de conservação de energia
560                          para a radiação do negro de fumo
561                          [J kg/(s m^2)] */
562     real a_s;           /* Coeficiente de absorção efetivo para o negro de
563                          fumo [1/m] */
564
565
566
567 /*-----*/
568 /*           Cálculo do coeficiente de absorção efetivo           */
569 /*-----*/
570
571 a_s = 2370.*(C_T(c,t))*(C_UDSI(c,t,1))*(C_R(c,t))/rho_s;
572
573 /*-----*/
574 /*           Cálculo do termo fonte para a radiação           */
575 /*-----*/
576
577 dqdt = -sigma_bolt*(a_s)*(pow((C_T(c,t)),4) - pow((T_inf),4));
578
579 C_UDMI(c,t,19) = dqdt;
580 C_UDMI(c,t,20) = a_s;
581
582 dS[eqn] =0.;
583 return dqdt;

```

```

584 }
585
586 /*-----*/
587 /*           Modelo de Sazhin (1994)           */
588 /*-----*/
589
590 DEFINE_SOURCE(energy_src ,c,t,dS,eqn)
591 {
592     real dqdt;           /* Termo fonte da eq. de conservação de energia
593                          para a radiação do negro de fumo
594                          [J kg/(s m^2)] */
595     real a_s;           /* Coeficiente de absorção efetivo para o negro de
596                          fumo [1/m] */
597
598 /*-----*/
599 /*           Cálculo do coeficiente de absorção efetivo           */
600 /*-----*/
601
602     a_s = B_1*(C_UDSI(c,t,1))*(C_R(c,t))*(1.+C_1*(C_T(c,t)-2000.));
603
604 /*-----*/
605 /*           Cálculo do termo fonte para a radiação           */
606 /*-----*/
607
608     dqdt = -sigma_bolt*(a_s)*(pow((C_T(c,t)),4) - pow((T_inf),4));
609
610     C_UDMI(c,t,21) = dqdt;
611     C_UDMI(c,t,22) = a_s;
612
613     dS[eqn] =0.;
614     return dqdt;
615 }
616
617 /*-----*/
618 /*           Modelo de Liu et al. (2003)           */
619 /*-----*/
620
621 DEFINE_SOURCE(energy_src ,c,t,dS,eqn)
622 {
623     real dqdt;           /* Termo fonte da eq. de conservação de energia
624                          para a radiação do negro de fumo
625                          [J kg/(s m^2)] */
626
627 /*-----*/
628 /*           Cálculo do termo fonte para a radiação           */
629 /*-----*/

```

```

630
631 dqdt = -C_1*(C_UDSI(c,t,1))*(C_R(c,t))*(1./rho_s)*(pow((C_T(c,t)),5));
632
633 C_UDMI(c,t,23) = dqdt;
634
635 dS[eqn] =0.;
636 return dqdt;
637 }
638
639 /*****
640
641
642 /*****
643 /*****INICIALIZAÇÃO DOS VALORES DOS ESCALARES E*****/
644 /*****DAS MEMÓRIAS DEFINIDOS PELA USUÁRIA*****/
645 /*****
646
647 DEFINE_ON_DEMAND(init_sim)
648 {
649   Domain *d;Thread *t;cell_t c; d = Get_Domain(1);
650   thread_loop_c(t,d)
651   {
652     begin_c_loop(c,t)
653     {
654       C_UDSI(c,t,0)=0.; C_UDSI(c,t,1)=0.; C_UDSI(c,t,2)=0.; /*escalares*/
655       C_UDMI(c,t,0)=0.; C_UDMI(c,t,1)=0.; C_UDMI(c,t,2)=0.; /*memórias*/
656       C_UDMI(c,t,3)=0.; C_UDMI(c,t,4)=0.; C_UDMI(c,t,5)=0.; /*memórias*/
657       C_UDMI(c,t,6)=0.; C_UDMI(c,t,7)=0.; C_UDMI(c,t,8)=0.; /*memórias*/
658       C_UDMI(c,t,9)=0.; C_UDMI(c,t,10)=0.; C_UDMI(c,t,11)=0.; /*memórias*/
659       C_UDMI(c,t,12)=0.; C_UDMI(c,t,13)=0.; C_UDMI(c,t,14)=0.; /*memórias*/
660       C_UDMI(c,t,15)=0.; C_UDMI(c,t,16)=0.; C_UDMI(c,t,17)=0.; /*memórias*/
661       C_UDMI(c,t,18)=0.; C_UDMI(c,t,19)=0.; C_UDMI(c,t,20)=0.; /*memórias*/
662       C_UDMI(c,t,21)=0.; C_UDMI(c,t,22)=0.; C_UDMI(c,t,23)=0.; /*memórias*/
663     }
664     end_c_loop(c,t)
665   }
666 }
667
668 /*****
669
670 /*****
671 /*****DEFINIÇÃO DO FLUXO NA SAÍDA DO REATOR PARA*****/
672 /*****CADA ESCALAR DEFINIDO*****/
673 /*****
674
675 DEFINE_PROFILE(teste_profile,t,i)

```

```

676 {
677   face_t f;
678   cell_t c0; Thread *t0;
679   begin_f_loop(f,t)
680   {
681     c0 = F_CO(f,t); t0 = F_CO_THREAD(f,t);
682     if(F_FLUX(f,t) <= 0.0) {F_PROFILE(f,t,i) = 0.0;}
683     else {F_PROFILE(f,t,i) = F_FLUX(f,t)*C_UDSI(c0,t0,i);}
684   }
685   end_f_loop(f,t)
686 }
687
688 /*****
689
690
691
692 /*****
693 /***SET UP DOS NOMES DOS ESCALARES E MEMÓRIAS DEFINIDOS PELO USUÁRIO***/
694 /*****
695
696 DEFINE_ON_DEMAND(names)
697 {
698   Set_User_Scalar_Name(0,"Nuclei-Number-Concentration (#/kg)");
699   Set_User_Scalar_Name(1,"Soot-Mass fraction");
700   Set_User_Scalar_Name(2,"Soot-Number-Concentration (#/kg)");
701   Set_User_Memory_Name(0,"Soot-Particle-Diameter (micrometer)");
702   Set_User_Memory_Name(1,"Soot-MF-Surface [kg/(m^3*s)]");
703   Set_User_Memory_Name(2,"Soot-MF-nuclei [kg/(m^3*s)]");
704   Set_User_Memory_Name(3,"Soot-MF_oxi [kg/(m^3*s)]");
705   Set_User_Memory_Name(4,"Soot-Particle-Formation [#/(m^3*s)]");
706   Set_User_Memory_Name(5,"Soot-Particle-Termination [#/(m^3*s)]");
707   Set_User_Memory_Name(6,"Soot-Particle-Coagulation [#/(m^3*s)]");
708   Set_User_Memory_Name(7,"Nuclei-Formation-1 [#/(m^3*s)]");
709   Set_User_Memory_Name(8,"Nuclei-Formation-2 [#/(m^3*s)]");
710   Set_User_Memory_Name(9,"Nuclei-Termination [#/(m^3*s)]");
711   Set_User_Memory_Name(10,"Nuclei-oxidation [#/(m^3*s)]");
712   Set_User_Memory_Name(11,"*ab_wsggm [1/m]");
713   Set_User_Memory_Name(12,"*a_g [1/m]");
714   Set_User_Memory_Name(13,"a_s [1/m]");
715   Set_User_Memory_Name(14,"*ab_wsggm [1/m]");
716   Set_User_Memory_Name(15,"a_g [1/m]");
717   Set_User_Memory_Name(16,"a_s [1/m]");
718   Set_User_Memory_Name(17,"*ab_wsggm [1/m]");
719   Set_User_Memory_Name(18,"a_g [1/m]");
720   Set_User_Memory_Name(19,"dqdt [J kg/ (m^2 s)]");
721   Set_User_Memory_Name(20,"a_s [1/m]");

```

```
722 Set_User_Memory_Name(21, "dqdt [J kg/ (m^2 s)]");
723 Set_User_Memory_Name(22, "a_s [1/m]");
724 Set_User_Memory_Name(23, "dqdt [J kg/ (m^2 s)]");
725 }
726
727 /*****
```