UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

FABIO HENRIQUE BASTIANI

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA FORMAÇÃO DE NEGRO DE FUMO EM REATORES FSP

MODELING AND SIMULATION OF CARBON BLACK FORMATION IN FSP REACTORS

CAMPINAS
2022

FABIO HENRIQUE BASTIANI

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA FORMAÇÃO DE NEGRO DE FUMO EM REATORES FSP

MODELING AND SIMULATION OF CARBON BLACK FORMATION IN FSP REACTORS

Dissertação submetida a Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Dirceu Noriler.

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO FABIO HENRIQUE BASTIANI, E ORIENTADO PELO PROF. DR. DIRCEU NORILER.

CAMPINAS

2022

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

B296m

Bastiani, Fabio Henrique, 1997-
Modelagem e simulação da formação de negro de fumo em reatores FSP / Fabio Henrique Bastiani. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

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

1. Fluidodinâmica computacional. 2. Pirólise. 3. Nanoparticulas. 4. Simulação computacional. 5. Fuligem. 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 carbon black formation in FSP reactors
Palavras-chave em inglês:
Computational fluid dynamics
Pyrolysis
Nanoparticles
Computational simulation
Carbon black
Área de concentração: Engenharia Química
Titulação: Mestre em Engenharia Química
Banca examinadora:
Dirceu Noriler [Orientador]
Cíntia Soares
Gustavo Doubek
Data de defesa: 25-02-2022
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)
- ORCID do autor: https://orcid.org/0000-0003-2717-1291
- Currículo Lattes do autor: http://lattes.cnpq.br/2436951803687408

FOLHA DE APROVAÇÃO

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida pelo aluno **FABIO HENRIQUE BASTIANI**, aprovada em 25 de fevereiro de 2022 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

_____

Prof. Dr. Dirceu Noriler - Presidente e Orientador
FEQ/ UNICAMP
Videoconferência

_____

Dra. Cíntia Soares
UFSC
Videoconferência

_____

Prof. Dr. Gustavo Doubek
FEQ/ UNICAMP
Videoconferência

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

“Pesquisa é ver o que todos veem e pensar o que ninguém pensou”

Albert Szent-Györgyi

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Inez e Edemilson, por todo apoio e confiança ao longo do período do mestrado.

Ao meu irmão, Bruno Augusto Bastiani, pelos ensinamentos e apoio durante a pesquisa.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Dirceu Noriler, pela confiança em trabalhar com este tema, sempre se mostrando disponível e atencioso.

Ao meu colega do grupo de pesquisa do laboratório PQGe, Pedro Bianchi Neto, por todo o suporte e apoio durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao meu colega de graduação e mestrado, Bruno Telli Ceccato, por toda a parceria, amizade, apoio e suporte durante o mestrado na UNICAMP.

E a Deus por mais esta oportunidade.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O negro de fumo é um fino pó de carbono produzido sob condições controladas, sendo empregado em numerosas aplicações industriais como: agente reforçador de borracha em pneus, pigmentação de tintas e *toners* de impressoras, revestimentos, proteção contra a luz UV e aditivo para melhorar a performance de baterias. Para aplicações mais específicas, como o caso em que é utilizado para compor eletrodos de baterias de alto desempenho, é necessário um controle mais rigoroso das características das nanopartículas, o que não é oferecido pelos métodos tradicionais de produção. Para suprir as demandas tecnológicas de produção, são explorados diferentes métodos de fabricação de materiais em escala nanométrica, com destaque ao processo de síntese por *spray* flamejante (*flame spray pyrolysis* – FSP). Esta técnica é versátil e consegue produzir nanopartículas com um controle rigoroso da distribuição de tamanhos. Negro de fumo pode ser produzido em um reator FSP, com a vantagem de que o combustível inserido é responsável pela formação de seu precursor. Desta forma, a modelagem matemática e simulação deste processo torna-se essencial para prever taxas de formação e distribuição de tamanho das nanopartículas, assim como permite simular diferentes parâmetros de processo e estudar aumento de escala. Partindo de uma abordagem Euleriana para a fase contínua (gasosa) e sólida (nanopartículas) e, uma abordagem Lagrangeana para a fase dispersa (líquida), a simulação do processo é calculada por meio de fluidodinâmica computacional (CFD) no *software ANSYS Fluent 19.2*. São comparadas as condições de reator isolado (parede adiabática) e não-isolado, onde a produção de negro de fumo é consideravelmente maior com a condição de parede adiabática. Uma malha estendida é proposta com o objetivo de simular as condições de ar atmosférico externo ao reator a fim de verificar as condições de parede da malha regular. Dois modelos são propostos a fim de descrever a formação de negro de fumo dentro do reator, um modelo de duas equações e um balanço populacional monodisperso composto por três equações. Os resultados analisados indicam que o balanço populacional monodisperso traz uma descrição mais adequada da população de partículas.

Palavras-chave: negro de fumo; pirólise em spray flamejante; nanopartículas; simulação; CFD.

ABSTRACT

Carbon black is a fine carbon powder produced under controlled conditions. It has several industrial applications as rubber reinforcement agent, pigments in inks and press toners, coatings, UV light protection and additive to improve battery performance. For more specific uses, as composing high performance battery electrodes, a strict control of size distribution is necessary, which is not offered by traditional methods of manufacture. To overcome the technological demands of production, several methods of nanomaterials producing are being explored, with a highlight on the flame spray pyrolysis process (FSP). This technique is versatile and is able to produce nanoparticles with a severe control of size distribution. Carbon black can be produced in a FSP reactor having the advantage that the fuel inserted in the reactor is the responsible for the formation of carbon black's precursors. Thus, the mathematical modelling of the process becomes essential to predict formation rates and size distribution of the generated nanoparticles, simulate process parameters and to study scale up possibilities. Using transport equations and an Eulerian approach for the continuous (gas) and solid (nanoparticles) phases and, a Lagrangean approach for the disperse phase (liquid), the simulation is performed using computational fluid dynamics (CFD) at *ANSYS Fluent 19.*2 software. Conditions for an isolated (adiabatic weall) and non-isolated reactors are simulated and compared, where carbon black production rates are considerably higher for the adiabatic wall. An extended mesh is also proposed to simulate external conditions to the reactor, aiming to ensure the wall parameters used at the regular mesh. Two models to predict carbon black formation are used, a two-equation model and a monodisperse population balance with three equations. The analyzed results indicate that the monodisperse population balance has a more adequate description of the particle's population.

Keywords: carbon black; flame spray pyrolysis; nanoparticles; simulation; CFD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rotas de formação do primeiro anel aromático dos PAHs. 26
Figura 2. Mecanismos de crescimento de PAHs: a) crescimento por combinação aromática dos anéis formados; b) crescimento regido pelo mecanismo HACA. 27
Figura 3. Três estágios do processo de aglomeração de hidrocarbonetos precursores do negro de fumo. 29
Figura 4. Mecanismos de formação das partículas de negro de fumo. 30
Figura 5. Formação de negro de fumo descrita em 5 processos. 31
Figura 6. Diâmetro médio das partículas primárias de negro de fumo ao longo de uma chama difusiva. A barra de escala das imagens é de 100 nm. 33
Figura 7. Esquema de formação proposto por Fusco e autores para formulação de seu modelo matemático. 42
Figura 8. Condições de síntese aliadas as propriedades das partículas produzidas por FSP..... 48
Figura 9. Esquema do processo FSP para geração de nanopartículas. 49
Figura 10. Formação de nanopartículas durante o processo de flame *spray* pyrolysis. 50
Figura 11. Processo de discretização de domínios e equações..... 55
Figura 12. Geometria e malhas numéricas representando o domínio de cálculo do reator FSP. 84
Figura 13. Informações da geometria do reator usada para confecção da malha numérica..... 85
Figura 14. Fluxograma das etapas a serem seguidas para garantir a convergência da solução do processo FSP simulado. 93
Figura 15. Fluxograma das etapas necessárias para implementação e solução de escalares por meio de funções definidas pelo usuário. 96
Figura 16. Cálculo do índice GCI para a variável global: altura da chama. 100
Figura 17. Perfil de temperatura comparando os dois casos de parede. 102
Figura 18. Perfil de temperatura na coordenada radial do reator para diferentes alturas de chama. Em vermelho: parede adiabática. Em azul: parede não-adiabática. 103

Figura 19. Contorno de velocidade para os dois casos de parede estudados. 103
Figura 20. Fração mássica de oxigênio na região inicial do reator para os dois casos estudados. 104
Figura 21. Fração mássica de p-xileno na região inicial do reator para os dois casos estudados. 105
Figura 22. Fração mássica de combustível na linha central do reator. 105
Figura 23. Perfil de temperatura na linha central e contorno comparativo para as duas malhas estudadas. 106
Figura 24. Concentração de núcleos radicais para o modelo de duas etapas. 109
Figura 25. Contornos a partir do valor mínimo de nucleação considerado pelo modelo. 109
Figura 26. Análise dos termos da equação de nucleação do modelo de duas etapas. **a)** taxa de nucleação; **b)** taxa de ramificação de núcleos; **c)** taxa de terminação; **d)** taxa de oxidação; **e)** taxa total. 110
Figura 27. Fração mássica de negro de fumo para o modelo de duas etapas. 112
Figura 28. Análise dos termos de formação e oxidação de negro de fumo para o modelo de duas etapas. **a)** taxa de formação de negro de fumo; **b)** taxa de oxidação; **c)** taxa total. 113
Figura 29. Mapa de calor da taxa total de formação de negro de fumo para o reator de parede isolada. Setas pretas indicam a direção do escoamento. ... 114
Figura 30. Concentração de núcleos radicais para o modelo de três equações. 115
Figura 31. Análise dos termos da equação de nucleação do modelo de três equações. **a)** taxa de nucleação; **b)** taxa de ramificação de núcleos; **c)** taxa de terminação; **d)** taxa de oxidação; **e)** taxa total. 116
Figura 32. Fração mássica calculada pelo modelo de três equações. 117
Figura 33. Análise dos termos de formação e oxidação de negro de fumo para o modelo de três equações. **a)** taxa de crescimento superficial; **b)** taxa de formação; **c)** taxa de oxidação; **d)** taxa total. 118
Figura 34. Concentração numérica de partículas de negro de fumo. 119

Figura 35. Análise dos termos de formação de partículas de negro de fumo para o modelo de três equações. **a)** taxa de formação de partículas; **b)** taxa de terminação; **c)** taxa de coalescência ou coagulação; **d)** taxa total. 120
Figura 36. Diâmetros das partículas ao longo do reator. 122
Figura 37. Taxas de nucleação para diferentes valores do limite considerado no mecanismo de ramificação. 123
Figura 38. Fração mássica de negro de fumo para diferentes valores do parâmetro limite de nucleação. 124
Figura 39. Perfil de temperatura na linha central do reator para os modelos de formação de negro de fumo. 125
Figura 40. Resultados para a concentração de núcleos radicais calculada pelos dois modelos no reator de parede isolada. 127
Figura 41. Mapa da taxa de terminação de núcleos para os dois modelos estudados. 127
Figura 42. Comparação entre os termos referentes a formação de núcleos radicais para os dois modelos. **a)** taxa de nucleação; **b)** taxa de ramificação; **c)** taxa de terminação; **d)** taxa de oxidação; **e)** taxa total. 128
Figura 43. Resultados para a fração mássica de negro de fumo calculada pelos dois modelos no reator de parede isolada. 129
Figura 44. Resultados para a concentração numérica de partículas calculada pelos dois modelos no reator de parede isolada. 130
Figura 45. Diâmetros de partícula calculados para os dois modelos. 131
Figura 46. Perfil de temperatura na linha central do reator para os dois modelos, para o caso de parede não-adiabática. 132
Figura 47. Resultados para a concentração de núcleos radicais e fração mássica para o reator com parede não-adiabática. 133
Figura 48. Perfil de temperatura para os modelos estudados no reator de parede adiabática. 135
Figura 49. Perfil de temperatura para os modelos estudados no reator de parede não-adiabática. 135
Figura 50. Contornos de frações mássicas de negro de fumo para os dois modelos estudados no reator de parede isolada. 136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Processos de fabricação de negro de fumo e matérias-primas. 24
Tabela 2. Equações diferenciais propostas por Fusco e autores para modelar a formação de soot. 42
Tabela 3. Modelos discutidos nesta seção e suas classificações. 45
Tabela 4. Parâmetros do modelo de Duas etapas. 65
Tabela 5. Termos fontes dos escalares pré-definidos do modelo à três equações. 69
Tabela 6. Constantes do modelo de três equações. 69
Tabela 7. Parâmetros do modelo de radiação das partículas de negro de fumo. 73
Tabela 8. Modelagem matemática da fase contínua. 79
Tabela 9. Modelagem matemática da fase dispersa. 79
Tabela 10. Equações de fechamento utilizadas. 80
Tabela 11. Modelos matemáticos de formação de negro de fumo. 81
Tabela 12. Simulações propostas neste trabalho. 83
Tabela 13. Condição de contorno da parede do reator. 85
Tabela 14. Condições de contorno aplicadas à malha numérica. 86
Tabela 15. Modelos utilizados no cálculo da mistura gasosa. 87
Tabela 16. Propriedades físicas das espécies na fase contínua. 88
Tabela 17. Propriedades do p-xileno gasoso. 89
Tabela 18. Propriedades físicas da fase líquida. 90
Tabela 19. Parâmetros das reações químicas envolvidas no sistema reacional. 91
Tabela 20. Parâmetros do spray de p-xileno. 92
Tabela 21. Condições gerais do problema. 96
Tabela 22. Métodos de solução das equações resolvidas. 97
Tabela 23. Malhas utilizadas para o cálculo do índice de convergência de malha. 100
Tabela 24. Posições em que o mecanismo de ramificação deixa de ser considerado para diferentes limites da taxa de nucleação. 124

Sumário

1.INTRODUÇÃO 16

1.1 Objetivos 18

1.1.1 Objetivos Específicos 19

1.2 Organização da Dissertação de Mestrado 19

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 21

2.1 Negro de Fumo 21

2.1.1 Aplicações e processos produtivos 22

2.1.2 Formação molecular de PAHs 25

2.1.3 Mecanismos de formação de negro de fumo 29

2.1.4 Modelos matemáticos de formação do negro de fumo 33

2.*2 Flame Spray Pyrolysis* (FSP) 46

2.3 Modelagem matemática e simulação numérica 53

2.3.1 *Computational Fluid Dynamics (CFD)* 53

2.3.2 Estudos numéricos da produção de nanopartículas 57

3.MODELAGEM MATEMÁTICA 59

3.1 Considerações e Hipóteses 59

3.2 Modelagem da fase Gasosa 60

3.2.1 Equação da Continuidade 60

3.2.2 Equação de Balanço de Momento 60

3.2.3 Equação do balanço de Energia 61

3.2.4 Equação de balanço das Espécies Químicas 61

3.3 Modelagem da fase Dispersa 62

3.4 Modelos de Formação de Negro de Fumo 63

3.4.1 Modelo de Duas Etapas 63

3.4.2 Modelo de formação de Três Equações 66

3.5 Equações de fechamento 70

3.5.1 Turbulência 70
3.5.2 Radiação 72
3.5.3 Transferência entre Fases 74
3.5.4 Cinética Química 76
3.5.5 Propriedades das Misturas 77
3.6 Fechamento da modelagem matemática 78
4.SIMULAÇÕES NUMÉRICAS 82
4.1 Experimentação Numérica 82
4.1.1 Geometria e Condições de Contorno 83
4.2 Propriedades das Espécies Químicas 86
4.2.1 Cinética Reacional 90
4.2.2 Modelagem do *Spray* 91
4.3 Etapas para simulação da chama 92
4.4 Simulação da fase sólida 93
4.4.1 Etapas para simulação dos escalares de negro de fumo e UDFs 94
4.5 Métodos de solução e condições gerais do problema 96
4.6 Índice de convergência de malha 98
5.RESULTADOS E DISCUSSÃO 101
5.1 Análise das diferentes condições de parede estudadas 101
5.2 Formação de Negro de Fumo no reator 106
5.2.1 Modelo de duas etapas 107
5.2.2 Modelo de três equações 114
5.3 Comparação entre os modelos de formação de negro de fumo estudados 124
5.3.1 Reator de parede adiabática 125
5.3.2 Reator de parede não-adiabática 131
5.4 Avaliação do efeito da radiação das partículas de negro de fumo no reator 133

6.CONCLUSÃO 137

6.1 Sugestões para trabalhos futuros..... 138

APENDICE I – FUNÇÕES DEFINIDAS PELO USUÁRIO 148

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 139

1. INTRODUÇÃO

Negro de fumo é um material composto essencialmente por partículas ultrafinas de carbono (10-500 nm), possuindo, atualmente, numerosas aplicações na indústria. Aproximadamente 93% do negro de fumo produzido é aplicado como reforçador de borracha e os 7% restantes constituem pigmentações para tintas e *toners* de impressoras, revestimentos, material condutor em baterias e supercapacitores, estabilizador de raios ultravioletas (UV) e nanomaterial para remoção de metais pesados (OKOYE et al., 2021). Atualmente, sua atuação na composição de baterias de alto desempenho é fundamental devido a capacidade que sua estrutura possui de alterar as propriedades elétricas e eletroquímicas dos eletrodos, melhorando sua performance (BOCKHOLT; HASELRIEDER; KWADE, 2016).

Este material é produzido por decomposição térmica ou por combustão incompleta de hidrocarbonetos sob condições controladas, geralmente oriundos de óleos aromáticos (ACCORSI; YU, 1998). Sua fabricação ocorre por diferentes processos químicos, sendo o processo de produção em fornalha (*furnace black*) o mais utilizado para sua síntese. Neste processo, gás natural e ar pré-aquecido são queimados em uma câmara de combustão, sendo o óleo aromático (em fase líquida) injetado dentro da câmara, que já se encontra em uma temperatura elevada. Isto causa a decomposição dos hidrocarbonetos presentes no óleo, formando o material particulado conhecido como negro de fumo (SKILLAS et al., 2005).

A tecnologia necessária para produção de nanomateriais ganha cada vez mais notoriedade ao longo dos anos. Enquanto grandes indústrias produzem nanomateriais para atuar como *commodities* (negro de fumo, SiO_2, TiO_2), mercados emergentes mais específicos vêm surgindo ao longo dos anos, exigindo a confecção mais complexa e sob medida destes materiais. Este fator contribui para o uso de processos alternativos capazes de gerar nanomateriais altamente complexos com características específicas (TEOH; AMAL; MÄDLER, 2010). Aplicações mais nobres do *carbon black* exigem características mais específicas, como é o caso do seu uso como aditivo em baterias. Neste caso, o negro de fumo deve possuir uma estrutura cristalina e o

controle de tamanho de partículas deve ser rigoroso, propriedades que não são alcançadas pelas técnicas tradicionais.

O processo de pirólise em *spray* flamejante (*flame spray pyrolysis* – FSP) é uma alternativa para produzir nanomateriais altamente puros, tendo um controle sobre o tamanho das partículas que são produzidas. Neste processo, o precursor é dissolvido em uma solução combustível que é atomizada e dispersa com oxigênio em um *spray* de finas gotículas. A pirólise em *spray* flamejante é um processo flexível e versátil, permitindo a confecção de nanopartículas de uma numerosa quantidade de elementos da tabela periódica (MEIERHOFER; MÄDLER; FRITSCHING, 2020). Este método de síntese possui uma possibilidade de aumento de escala notável, possibilitando a fabricação de partículas em maior escala após um estudo paramétrico conciso (MÄDLER; STARK; PRATSINIS, 2002; NORILER et al., 2014a). Para que seja possível aumentar a escala de produção do processo, são necessários estudos numéricos de simulação e modelagem matemática, o que permite analisar previamente os fenômenos envolvidos e o comportamento dos parâmetros de processo. Consequentemente, estudos numéricos são essenciais para aumentar a taxa de produção de nanopartículas em reatores FSP.

A descrição detalhada do processo pode ser alcançada por meio de simulações, acompanhadas da modelagem matemática dos fenômenos envolvidos. Estudos teóricos da técnica FSP envolvem cálculos de fluidodinâmica computacional (*computational fluid dynamics* – CFD) para simular os fenômenos de transferência de movimento, calor e massa contidos dentro do reator, assim como a morfologia e temperatura da chama. Contudo, para prever a distribuição de tamanho das nanopartículas geradas, geralmente são utilizados modelos de balanço populacional acoplados às equações de CFD (BIANCHI NETO et al., 2020; MEIERHOFER; MÄDLER; FRITSCHING, 2020).

Diversos trabalhos propõem modelos matemáticos para estudar a formação de negro de fumo (KENNEDY, 1997). Os modelos propostos são classificados em empíricos (equações puramente matemáticas) (KHAN; GREEVES, 1974; MEHTA; DAS, 1992); semiempíricos (equações diferenciais com significado físico, acopladas à modelos empíricos e hipóteses simplificadoras) (BROOKES; MOSS, 1999; TESNER; SMEGIRIOVA; KNORRE,

1971) e modelos detalhados ou fenomenológicos, que envolvem equações de balanço (FRENKLACH; WANG, 1991, 1994; FUSCO; KNOX-KELECY; FOSTER, 1994; KENNEDY, 1997).

Em virtude de suas aplicações industriais, é conveniente modelar matematicamente a produção do material em estudo. Assim, pode-se prever as taxas de formação e distribuição de tamanho das partículas formadas, além de perfis de velocidade e temperatura dentro do reator. Ademais, a simulação numérica do processo contribui com estudos sobre a pirólise por *spray* flamejante. Como a literatura carece de trabalhos que estudam a formação de negro de fumo em reatores FSP, torna-se importante desenvolver pesquisas nesta área para possibilitar aumento de escala de processo e permitir maior controle sobre suas propriedades. Deste modo, esta pesquisa propõe simular a produção de negro de fumo usando fluidodinâmica computacional para descrever a formação do material no reator.

Ao longo deste trabalho são levantados e respondidos os seguintes questionamentos acerca do tema:

- A produção de negro de fumo é sensível a diferentes condições de parede do reator?
- Quais os principais mecanismos envolvidos na formação de negro de fumo considerados pelos modelos implementados?
- Como é distribuído o diâmetro médio de partículas ao longo do reator?
- Qual o efeito da formação de negro de fumo na temperatura ao longo do reator?

1.1 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a formação de negro de fumo em um reator FSP para diferentes condições de operação, com a proposição de dois modelos de formação do material no reator.

1.1.1 Objetivos Específicos

- estudar e simular o processo de pirólise em *spray* flamejante usando duas condições de contorno na parede: adiabática e não-adiabática;
- verificar a hipótese de se usar um coeficiente convectivo para estimar a troca térmica do reator de parede não-adiabática com o ambiente externo;
- estimar a formação de negro de fumo dentro do reator usando o modelo de duas etapas e o modelo de três equações adaptado no trabalho de Prado (2020) para o processo FSP;
- implementar a modelagem matemática proposta no *software ANSYS Fluent 19.2*, com o auxílio de funções definidas pelo usuário;
- comparar os resultados obtidos para os dois modelos, investigando suas principais diferenças;
- estimar o perfil de distribuição de tamanhos das partículas dentro do reator.

1.2 Organização da Dissertação de Mestrado

Os capítulos do presente trabalho são divididos da seguinte forma:

- No **Capítulo *2*** é apresentada a Revisão bibliográfica acerca do tema, elencando estudos relevantes sobre o negro de fumo, modelos matemáticos de sua formação, o processo de pirólise em *spray* flamejante e fluidodinâmica computacional.
- No **Capítulo 3** a modelagem matemática do sistema estudado é descrita. Este capítulo contempla as equações de balanço da fase contínua e da fase dispersa, assim como os modelos de fechamento empregados e os modelos de formação de negro de fumo estudados neste trabalho;

- No **Capítulo 4** são apresentadas a geometria do reator, as condições de contorno, as reações químicas envolvidas, as propriedades dos materiais e do *spray* estudados;
- No **Capítulo 5** são apresentados e discutidos os resultados dos estudos numéricos realizados e definidos no capítulo de anterior;
- Conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no **Capítulo 6**. Por fim, são discutidas as conclusões obtidas neste trabalho, assim como são propostas sugestões para futuros estudos sobre este tema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Negro de Fumo

O negro de fumo é basicamente carbono elementar obtido por combustão incompleta ou decomposição de hidrocarbonetos de matéria-prima líquida ou gasosa. O material é produzido por diferentes processos industriais, que concedem diferentes características ao produto (CIOBANU; LEPADATU; ASAFTEI, 2016; OKOYE et al., 2021).

Diferentes processos produtivos podem gerar negro de fumo e a matéria-prima empregada geralmente provém de óleo cru, gás natural ou óleos de alcatrão. Em geral, este material é composto por conjuntos conectados, como correntes em microescala, consistindo em partículas primárias de formato esférico com diâmetros variando entre 10 e 500 nm. O tamanho das partículas esféricas produzidas afeta as características do material, influenciando em propriedades específicas das partículas. Por exemplo, uma distribuição de partículas mais abrangente confere menor área superficial e coloração, o que proporciona menor viscosidade em plásticos e revestimentos, além de diminuir a histerese da borracha (NAM et al., 2021; SEBOK; TAYLOR, 2001).

O negro de fumo é composto por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (*polycyclic aromatic hydrocarbons – PAHs*). Diversos autores se dedicaram a estudar como ocorre o processo de formação dos PAHs, visando compreender os mecanismos de formação dos precursores do negro de fumo (FRENKLACH, 1991; FRENKLACH; WARNATZ, 1987).

Na literatura, os termos *carbon black*[1] e *soot* são traduzidos como negro de fumo e fuligem, respectivamente. A diferença entre estes é que *soot* é um subproduto formado nos processos de combustão. Já o *carbon black* é produzido sob condições controladas, de maneira a ser gerado para aplicações industriais, principalmente como material reforçador de borracha em pneus. Existem diferenças estruturais entre eles, onde os *carbon blacks* possuem sua

[1] Neste trabalho, negro de fumo é gerado a partir do processo FSP (*Flame Spray Pyrolysis*) sob condições controladas, tornando *carbon black* a terminologia mais adequada para referir-se ao material em estudo.

estrutura composta por mais de 97% de carbono elementar, e os *soots* variam bastante, chegando em valores de, no máximo, 60% (WATSON; VALBERG, 2001). O *soot* é uma forma de carbono particulado formada randomicamente que, além de carbono, contém uma variedade de impurezas (DONNET; BANSAL; WANG, 1993).

Em seu trabalho, Naseri e Thomson (2019) relatam que o material conhecido como *carbon black* é essencialmente uma forma de *soot* puro, possuindo inúmeras aplicações industriais. O c*arbon black* é formado por diferentes matérias-primas quando colocado em fornalha à altas temperaturas (1500 K - 2000 K). Porém, pode ser gerado a partir de diferentes processos de fabricação. Para produzir negro de fumo industrialmente é interessante evitar ao máximo sua oxidação, que ocasiona uma queda de rendimento na obtenção do *carbon black*.

2.1.1 Aplicações e processos produtivos

Além de deter um complexo mecanismo de formação, o negro de fumo é um material que possui numerosas aplicações industriais, sendo empregado no fortalecimento da borracha para pneus, na pigmentação em tintas e *toners* de impressoras, além de oferecer proteção à luz ultravioleta e ser utilizado na produção de plásticos (OKOYE et al., 2021; SEBOK; TAYLOR, 2001).

O negro de fumo também é um componente aditivo utilizado para aumentar a performance de baterias, já que aumenta significativamente a condutividade no revestimento. O tamanho das partículas utilizadas é uma característica que afeta propriedades como densidade volumétrica e, consequentemente, sua condutividade (BOCKHOLT; HASELRIEDER; KWADE, 2016). Atualmente, são desenvolvidos estudos para introduzir diferentes componentes junto ao negro de fumo para aumentar ainda mais a performance de baterias. Materiais como nanopartículas de FeP/SP (XIA et al., 2021) e $LiMn_2O_4$ (WU et al., 2020) são adicionados com intuito de ampliar a capacidade, longevidade, estabilidade e taxa de fornecimento de energia. Além de baterias íon-lítio, o *carbon black* também é empregado como aditivo em baterias sódio-íon e lítio-enxofre. Negro de fumo é escolhido como aditivo para melhorar a condução em baterias devido aos numerosos estudos sobre sua

condutividade elétrica e excelente dispersão espacial durante sua mistura em pasta de bateria. (ALCÁNTARA et al., 2001; BOCKHOLT; HASELRIEDER; KWADE, 2016; XIA et al., 2021). Da mesma maneira, o *carbon black* pode ser empregado na fabricação de supercapacitores, uma vez que sua alta área superficial e condutividade elétrica fornecem a possibilidade de se produzir capacitores de alta capacitância (JIA et al., 2020; JIANG et al., 2021).

Donnet, Bansal e Wang (1993) classificam os processos de fabricação de negro de fumo em processos de decomposição térmica com a presença de oxigênio ou com a ausência de oxigênio. A formação de negro de fumo em um escoamento turbulento deve acontecer em um sistema fechado com um reator apropriado. Em um sistema fechado, a entrada de componentes é controlada, o que favorece o processo de fabricação de negro de fumo, além de prevenir a poluição desnecessária causada por sistemas abertos de fabricação (DONNET; BANSAL; WANG, 1993). Na Tabela 1 encontram-se os principais métodos de produção deste material, o processo químico envolvido e a matéria-prima utilizada. Negro de fumo é produzido em larga escala por diferentes processos industriais utilizando combustíveis fósseis.

Os trabalhos de Khodabakhshi, Fulvio e Andreoli (2020) e Fan, Fowler e Zhao (2020) relatam que existe a possibilidade de se produzir substitutos do negro de fumo com matérias-primas renováveis, reduzindo, assim, o impacto ambiental causado pelo uso de combustíveis fósseis. Fan e colaboradores (2020) ainda propõem que é factível substituir o negro de fumo por outros materiais para atuarem como reforçadores da borracha, sua principal aplicação industrial, reduzindo a necessidade da produção de negro de fumo em prol da redução do uso de combustíveis fósseis. Contudo, ainda não é possível reproduzir as mesmas características que o produto original oferece.

Tabela 1. Processos de fabricação de negro de fumo e matérias-primas.

Processo de Produção	Processo Químico	Matéria-prima
Negro térmico (*Thermal black*)	Decomposição térmica	Gás natural/óleo
Negro de acetileno (*Acetylene black*)	Decomposição térmica	Acetileno
Negro de canal (*Channel black*)	Decomposição térmica oxidativa	Gás natural
Negro de lamparina (*Lampblack*)	Decomposição térmica oxidativa	Óleos aromáticos baseados em alcatrão de carvão ou óleo cru
Negro de fornalha (*Furnace Black*)	Decomposição térmica oxidativa	Óleos aromáticos baseados em alcatrão de carvão ou óleo cru e gás natural

Fonte: adaptado e traduzido de Donnet, Bansal e Wang (1993).

O processo *thermal black* tem como característica a decomposição térmica na ausência de oxigênio e opera em sistema fechado. Da mesma maneira, o *acetylene black* é produzido na ausência de oxigênio. Devido ao fato de sua matéria-prima diferir entre processos, o negro de fumo se torna diferente daquele produzido por outros métodos, sendo altamente puros e obtendo um alto grau de cristalização. *Channel black* emprega gás natural como matéria-prima e produz uma superfície altamente oxidada, possuindo uso limitado atualmente. A produção de *lampblack* é a mais antiga conhecida e foi muito utilizada para fabricar negro de fumo para a preparação de tintas. A demanda de produção de *carbon black* fez com que este processo fosse gradualmente substituído pela produção em fornalha, tornando-se obsoleto. O processo de produção em fornalha (*furnace black*) é responsável por cerca de 90 a 95% da produção de negro de fumo ao redor do mundo, utilizando combustíveis fósseis como matéria-prima. A matéria-prima é injetada na fornalha já aquecida e os parâmetros de processo, como temperatura, razão de oxigênio/óleo e posição do *spray*, são controlados para manipular as

propriedades do *carbon black* (DONNET; BANSAL; WANG, 1993; SEBOK; TAYLOR, 2001).

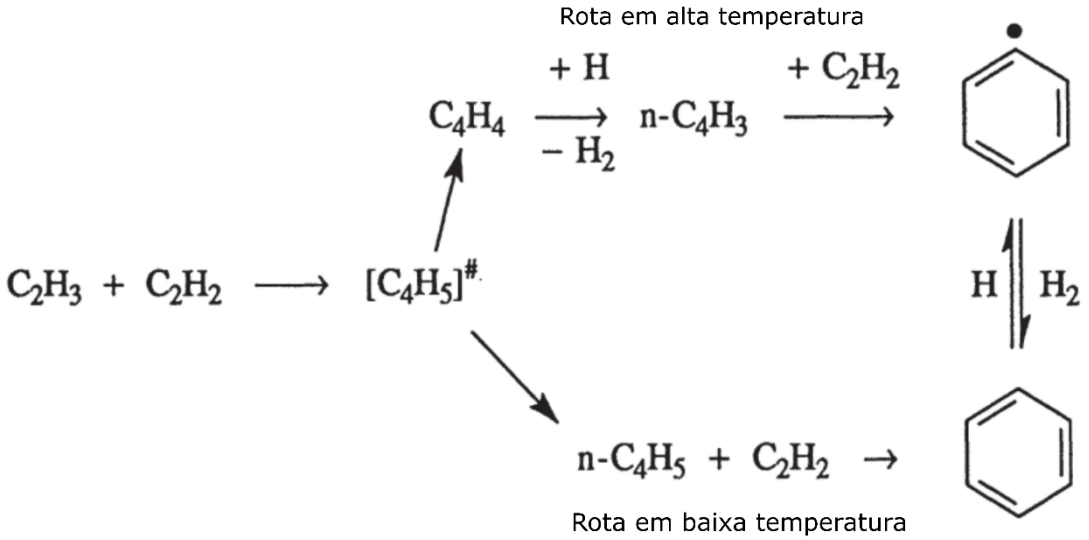
O mecanismo de formação deste material ainda não é totalmente compreendido pela literatura e diferentes modelos foram propostos ao longo dos anos. O negro de fumo é formado inicialmente por PAHs, que após numerosas reações e processos físicos formam as nanopartículas de negro de fumo.

2.1.2 Formação molecular de PAHs

Apesar dos PAHs serem conhecidos como precursores de formação do negro de fumo a altas temperaturas, sua formação a nível molecular não é completamente entendida pela literatura. Nos trabalhos de Frenklach (FRENKLACH, 1991; FRENKLACH et al., 1985; FRENKLACH; WANG, 1991, 1994; FRENKLACH; WARNATZ, 1987), o autor explica a formação dos PAHs, propondo o mecanismo de formação HACA (*hydrogen-abstraction-*C_2H_2*-addition*).

O primeiro anel aromático é formado a partir da adição de acetileno a vinil, gerando o radical n-C_4H_3 em altas temperaturas ou o radical n-C_4H_5 a baixas temperaturas (Figura 1). Acetileno é adicionado a estes radicais para formação de benzeno ou fenil, que podem ser convertidos pela abstração/adição de hidrogênio. Após a formação do primeiro anel aromático, estes crescem majoritariamente por um processo de duas etapas: abstração de hidrogênio para ativação dos aromáticos, seguida da adição de acetileno, responsável pelo crescimento molecular e ciclização dos PAHs (FRENKLACH; WANG, 1994).

Figura 1. Rotas de formação do primeiro anel aromático dos PAHs.



Fonte: traduzido de Frenklach e Wang (1994).

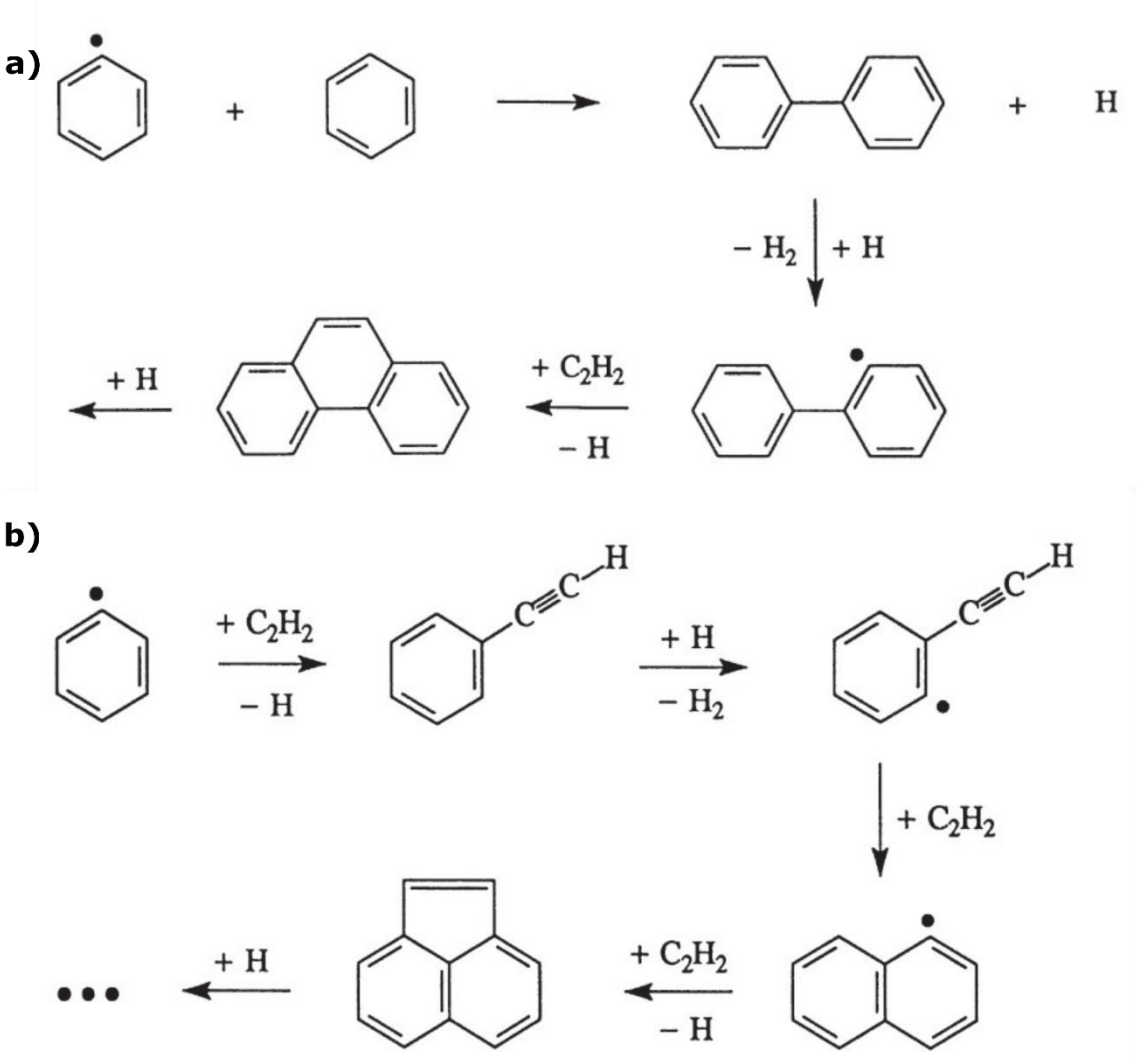
Após a formação dos primeiros anéis aromáticos, o crescimento das moléculas pode ocorrer por dois processos diferentes: pela combinação de aromáticos e pelo mecanismo HACA, adicionando-se acetileno para o crescimento molecular das espécies (Figura 2). Iniciando o processo com um combustível aromático, a combinação destas moléculas “intocadas” retém um papel importante: em altas temperaturas ele é o mecanismo dominante nos estágios iniciais do crescimento de PAHs. Contudo, com o avanço da reação, os compostos benzênicos iniciais são decompostos em acetilenos. Quando a concentração destes acetilenos se aproxima da concentração de benzeno, o mecanismo dominante passa a ser o de abstração de hidrogênio, seguido pela adição de acetileno (HACA).

Em suma, o crescimento das espécies pode ocorrer inicialmente pela combinação dos anéis benzênicos, porém, com o avanço da reação, o sistema começa a preferir o mecanismo HACA. Desta forma, torna-se o mecanismo dominante no crescimento das moléculas de PAHs.

Algumas reações de crescimento formam hidrocarbonetos altamente estáveis, fazendo com que a diferença na energia livre de Gibbs seja tão favorável que estas se tornam praticamente irreversíveis. Assim, é possível dizer que estas reações deslocam o equilíbrio para a formação de moléculas maiores. Da mesma forma, existem etapas da adição de acetileno que são altamente reversíveis, formando compostos menos estáveis. Um balanço entre

estes fenômenos mostra como termodinamicamente é mais viável o surgimento de hidrocarbonetos mais condensados e estáveis ao invés de longas cadeias abertas (FRENKLACH; WANG, 1994).

Figura 2. Mecanismos de crescimento de PAHs: a) crescimento por combinação aromática dos anéis formados; b) crescimento regido pelo mecanismo HACA.



Fonte: adaptado de Frenklach e Wang (1994).

A cinética reacional do mecanismo de abstração de hidrogênio – adição de acetileno (HACA) – pode ser descrita de maneira simplificada pelas três reações abaixo.

$$A_i + H \rightleftharpoons A_i\cdot + H_2 \quad (2.1)$$

$$A_i\cdot + C_2H_2 \rightleftharpoons A_iC_2H_2\cdot \quad (2.2)$$

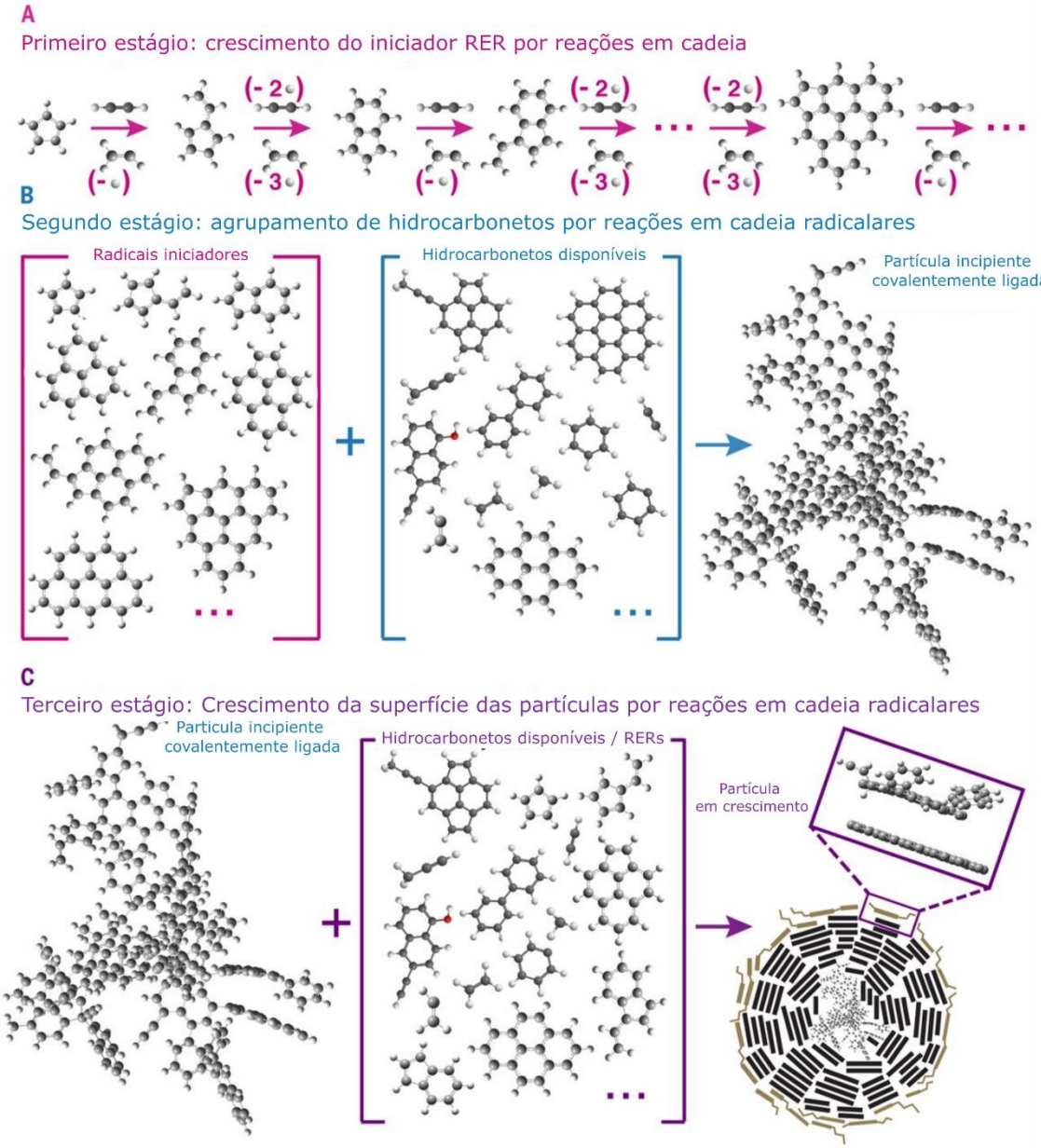
$$A_iC_2H_2\cdot + C_2H_2 \rightleftharpoons A_{i+1} + H \quad (2.3)$$

em que A_i denota uma molécula aromática contendo *i* anéis ligados a ela, $A_i \cdot$ é o radical aromático formado pela abstração de um átomo de H de A_i e $A_i C_2 H_2 \cdot$ é o radical formado pela adição de $C_2 H_2$ a A_i.

Informações teóricas e experimentais sobre a formação de PAHs são reportadas no estudo de Johansson et al. (2018), trazendo indícios sobre os mecanismos de formação destas estruturas que compõem o negro de fumo. Na Figura 3 é apresentada uma descrição detalhada de como este processo ocorre. Os autores se referem a este mecanismo como clusterização de hidrocarbonetos por reações em cadeia (CHRCR – *clustering of hydrocarbons by radical-chain reactions)*. O primeiro estágio representa o aumento de radicais estabilizados por ressonância (RER), pela adição de acetileno (C_2H_2) ou vinil (C_2H_3). O segundo estágio envolve o agrupamento de hidrocarbonetos por meio de reações radicalares em cadeia, advindas das espécies formadas no primeiro estágio. Por fim, o terceiro estágio promove um crescimento de superfície das partículas, por meio de reações radicalares em cadeia em sua superfície. Os autores obtiveram informações experimentais a partir de medições em um espectrômetro de aerossol ultravioleta a vácuo, propondo o mecanismo mais provável para formação de PAHs segundo as espécies químicas formadas em chamas laminares pré-misturadas.

Similar a descrição de Frenklach (1994), a formação de PAHs ocorre pela adição de vinil (radical) e acetileno. Porém, este trabalho ressalta a formação dos radicais estabilizados por ressonância que dão sequência as reações em cadeia. Johansson et al. (2018) ainda mencionam em suas conclusões que são necessários novos estudos para investigar as reações, assim como as taxas de produção e rendimento destes radicais estabilizados por ressonância.

Figura 3. Três estágios do processo de aglomeração de hidrocarbonetos precursores do negro de fumo.



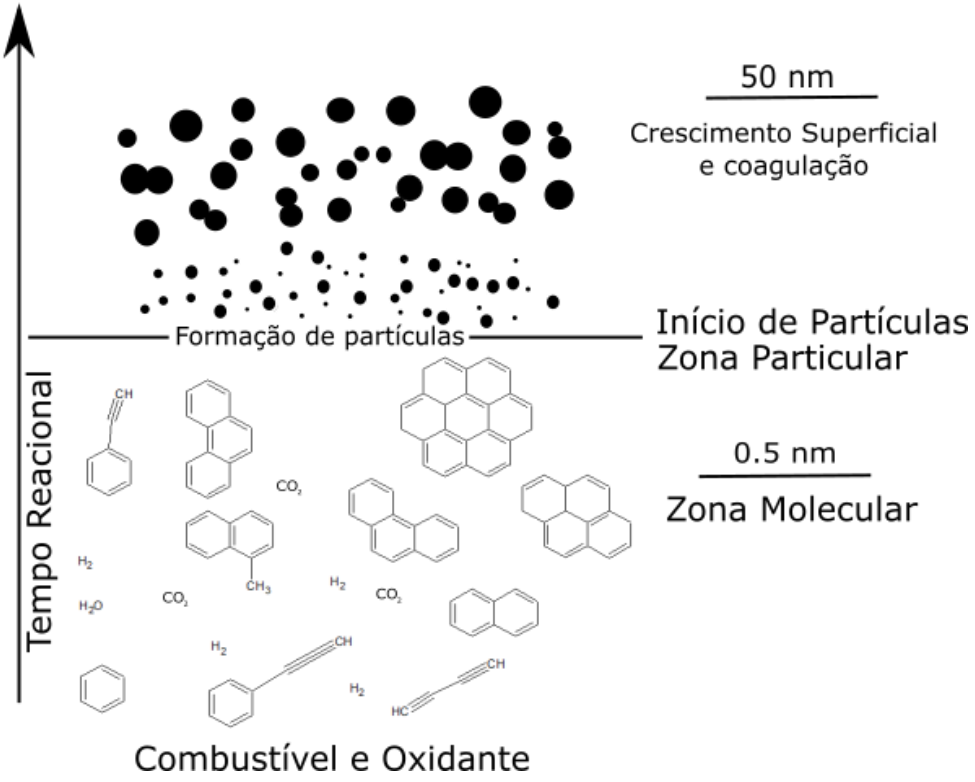
Fonte: traduzido de Johansson et al. (2018).

2.1.3 Mecanismos de formação de negro de fumo

A formação de partículas de negro de fumo envolve fenômenos químicos e físicos complexos da natureza e sua formação está sempre associada a precursores, como os PAHs. Inicialmente ocorre a reação de pirólise de combustível, gerando hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Posteriormente, estes apresentam um crescimento e coagulação em partículas esféricas e,

finalmente, crescimento superficial e oxidação destas partículas (FRENKLACH; WANG, 1991). Diversos trabalhos propõem mecanismos de formação de negro de fumo e fuligem, tendo vários aspectos em comum. Em geral, o mecanismo proposto em três etapas descrito na Figura 4 pode ser tomado como o maior consenso entre autores para a formação destas partículas. A formação de anéis aromáticos ocorre majoritariamente pela adição de hidrocarbonetos (acetilenos) em escala molecular. As partículas primárias de negro de fumo são formadas tanto por crescimento superficial ou pela coagulação destes aromáticos (OMIDVARBORNA; KUMAR; KIM, 2015).

Figura 4. Mecanismos de formação das partículas de negro de fumo.



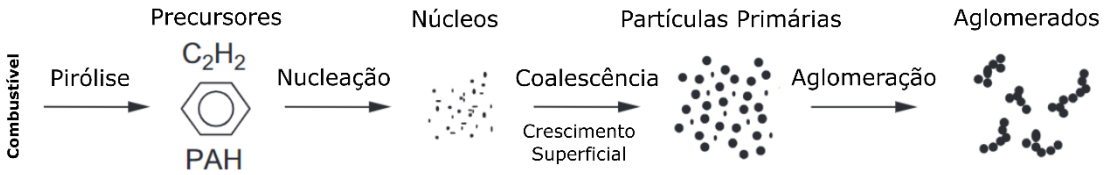
Fonte: traduzido e adaptado de Omidvarborna, Kumar e Kim (2015).

Tree e Svensson (2007) propõem a formação de negro de fumo como um mecanismo composto por 6 etapas: pirólise, nucleação, coalescência, crescimento superficial, aglomeração e oxidação. A Figura 5 descreve a formação seguindo os 5 primeiros processos de formação de negro de fumo, sendo que a oxidação, o sexto processo, pode ocorrer durante qualquer uma das etapas, convertendo hidrocarbonetos em CO, CO_2 e H_2O. A pirólise é a

decomposição de espécies orgânicas[2], resultando em espécies químicas que compõem a base das partículas de *soot*. O processo de nucleação marca a transição das moléculas de PAHs da fase gasosa para as primeiras partículas nascentes de negro de fumo. Após isto, o processo de crescimento superficial ocorre, onde a superfície reativa das partículas se conecta com mais hidrocarbonetos do meio reacional, aumentando sua massa e volume. Por fim, as partículas se unem, formando aglomerados com partículas de diversos tamanhos. Este processo é chamado de aglomeração ou coalescência (OMIDVARBORNA; KUMAR; KIM, 2015; TREE; SVENSSON, 2007; YUAN et al., 2019).

A etapa de oxidação ocasiona uma diminuição na emissão de *soot* em processos de combustão. Ambientes que possuem muito oxigênio em sua composição (ambientes propícios para combustão), favorecem a oxidação das partículas de negro de fumo formadas, fazendo com que uma parcela das partículas seja perdida ao longo do processo. Portanto, é importante considerar a etapa de oxidação das partículas (HAYNES; WAGNER, 1981). Esta etapa não está presente em todos os processos em que o negro de fumo é formado e se prova difícil de reproduzir experimentalmente e matematicamente.

Figura 5. Formação de negro de fumo descrita em 5 processos.



Fonte: traduzido de Tree e Svensson (2007).

O trabalho de Botero e autores (2019) investiga em detalhes a formação das partículas primárias de *soot.* Sua pesquisa apresenta resultados experimentais e numéricos sobre a formação das partículas primárias de negro de fumo produzidas em uma chama difusiva. Por meio de um microscópio eletrônico de transmissão (MET) e um código computacional escrito em

[2] Para a formação de *soot,* as espécies orgânicas queimadas funcionam como combustível e como material precursor de sua formação. Os combustíveis pirolisados produzem essencialmente as mesmas espécies químicas: hidrocarbonetos insaturados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), poliacetilenos e principalmente acetilenos (TREE; SVENSSON, 2007).

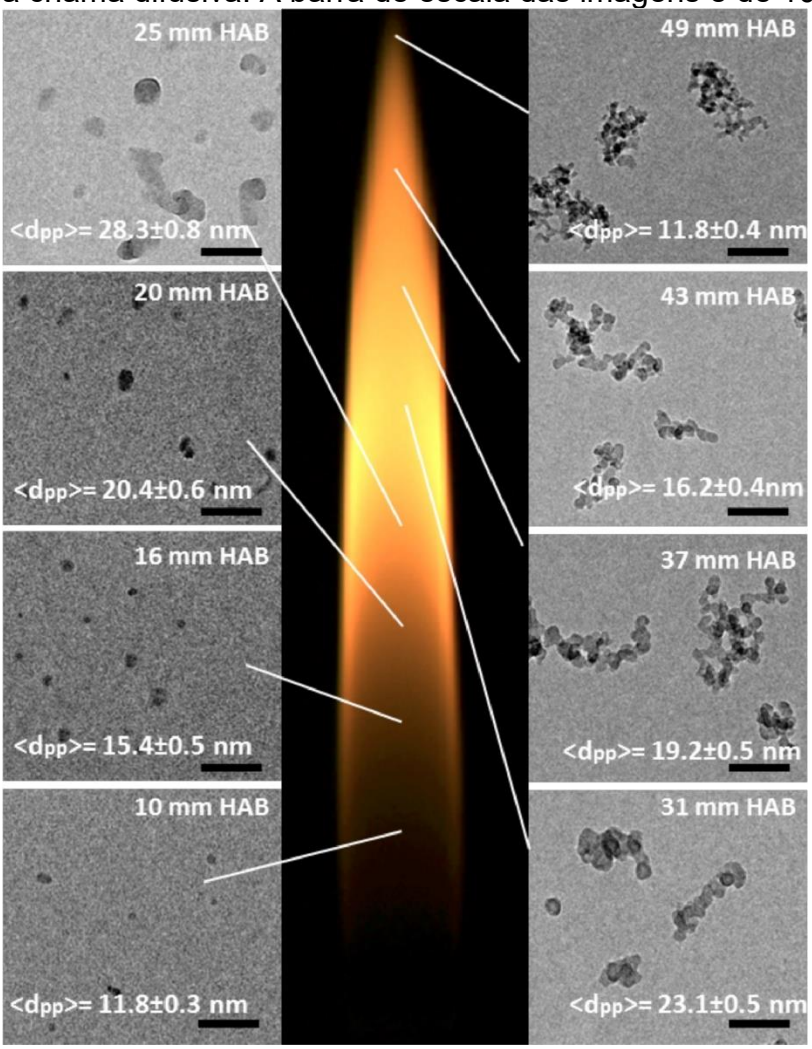
MATLAB, os autores foram capazes de estimar o tamanho das partículas primárias de negro de fumo formadas ao longo de uma chama de difusão utilizando etileno diluído em nitrogênio (60% vol. de C_2H_2 e 40% vol. de N_2). Os resultados experimentais mostram que após a transição da fase gasosa para as primeiras partículas nascentes, as partículas primárias coagulam e coalescem formando partículas primárias maiores (~5 nm a 15 nm). Com o aumento da distância sob o queimador é possível perceber seu crescimento por coagulação e condensação e uma camada de carbono amorfo é formada em sua superfície. A carbonização e grafitização desta camada superficial ocasiona a compactação das partículas mais adiante. Por fim, as partículas sofrem oxidação, tendo seu tamanho ainda mais reduzido. A Figura 6 elucida as etapas de formação das partículas primárias de negro de fumo ao longo de chama difusiva em detalhes.

Em alturas próximas do queimador, as partículas primárias formadas possuem diâmetro médio de partícula $<d_{pp}>$ de 11 nm, a 10 mm acima do queimador (HAB – *Height Above Burner*). No HAB de 16-20 mm já é possível observar os primeiros sinais de agregação. As partículas primárias crescem e detém tamanhos entre 13 nm e 25 nm. Mais afastado do queimador (HAB 25 mm) estas partículas formam agregados irregulares, fruto da combinação entre partículas esféricas bem definidas e estruturas irregulares. Mais acima (31 mm), agregados maiores e com formato esférico mais definido são encontrados, porém é possível observar uma queda no diâmetro médio das partículas primárias, o que sugere uma redução do crescimento superficial e a compactação das partículas primárias por um aumento da grafitização da estrutura. No topo da chama, o tamanho dos agregados se mantém constante, enquanto o $<d_{pp}>$ decresce. Na extremidade desta chama, o tamanho dos agregados e o diâmetro médio das partículas primárias de negro de fumo diminui devido a etapa de oxidação.

Imagens de alta resolução da técnica MET permitem analisar com mais detalhes a morfologia das partículas primárias. A partir de 25 mm HAB os autores concluem que há uma camada de carbono amorfo ao redor das partículas sólidas semi-grafitizadas, que em 31 mm HAB já é totalmente grafitizada devido as altas temperaturas da chama. Em alturas acima do

queimador (HAB) superiores, ainda é possível verificar a oxidação das partículas.

Figura 6. Diâmetro médio das partículas primárias de negro de fumo ao longo de uma chama difusiva. A barra de escala das imagens é de 100 nm.



Fonte: Botero et al. (2019).

2.1.4 Modelos matemáticos de formação do negro de fumo

Na área de modelagem matemática, não existe um consenso entre os pesquisadores sobre os processos de formação de negro de fumo, tornando sua descrição algo dúbio e não generalizável para diversos modelos matemáticos. Ao longo dos anos, diversas pesquisas vêm sendo publicadas com o objetivo prever a quantidade formada durante os processos de combustão e de entender como ocorre seu processo de formação (ZHAO; YANG; YU, 2020). Isto se torna motivação para o estudo de um modelo

matemático capaz de descrever seu processo de formação e suas taxas de produção.

No trabalho publicado por Naseri e Thomson (2019) é relatado que o número de modelos utilizados para simular formação e a estrutura de *carbon black* é escasso na literatura, em contraste com os inúmeros modelos de *soot* validados extensivamente ao longo dos anos. É possível utilizar os conhecimentos já adquiridos por outros pesquisadores em suas pesquisas de formação de *soot* para simular a formação de *carbon black*, pois os materiais possuem numerosas similaridades.

O negro de fumo passa por várias etapas em sua formação, onde não há consenso entre os pesquisadores sobre as etapas significativas deste processo e nas hipóteses consideradas para o desenvolvimento de modelos matemáticos. Existem modelos que desconsideram a oxidação das partículas ao final do processo. Outros desconsideram a radiação emitida pelas partículas, que afeta a transferência de calor durante um processo de combustão. Modelos mais robustos tentam considerar todos os efeitos, porém demandam um custo computacional maior, fazendo com que simulações extremamente detalhadas se tornem inviáveis em certas situações. Trabalhos vêm sendo desenvolvidos, aumentando cada vez mais a robustez e precisão dos modelos de formação de negro de fumo (ZHAO; YANG; YU, 2020).

A modelagem matemática envolvendo a formação de negro de fumo está presente em numerosos estudos e, os modelos podem ser divididos em três categorias: modelos empíricos; modelos semiempíricos; e modelos detalhados (KENNEDY, 1997). Os modelos empíricos são compostos por relações puramente matemáticas com o objetivo de se ajustarem a curvas de dados experimentais (CALCOTE; MANOS, 1983; OLSON; PICKENS; GILL, 1985; TAKAHASHI; GLASSMAN, 1984). Modelos semiempíricos são compostos de equações diferenciais que possuem um significado físico simplificado, tendo seus coeficientes ajustados via dados experimentais (BROOKES; MOSS, 1999; KHAN; GREEVES, 1974; LINDSTEDT, 1994; PRADO, 2020; TESNER; SMEGIRIOVA; KNORRE, 1971). Os modelos detalhados são mais robustos, sendo aplicáveis em situações mais diversas, diferentemente de modelos empíricos e semiempíricos, que não tem sua

aplicação estendida a diferentes pressões ou combustíveis (FRENKLACH; WANG, 1991; SAFFARIPOUR et al., 2014).

Khan Greeves e Probert (1971) estudaram a emissão de *soot* em motores a diesel, propondo um modelo empírico que posteriormente se tornou reconhecido na literatura. Baseando-se na hipótese de que o diâmetro das partículas de *soot* formadas não depende da carga e velocidade de operação dos motores, a taxa de *soot* foi descrita como uma função da pressão, temperatura e taxa de equivalência dos gases não queimados. Foi proposta a seguinte taxa empírica:

$$\frac{dC_s}{dt} = c\left(\frac{V_u}{V_{NTP}}\right) P_u \chi^n \exp\left(-\frac{E}{RT_u}\right), \tag{2.4}$$

onde C_s é a carga de *soot* ($kg \cdot m^{-3}$), *c* um parâmetro do modelo ($k \cdot m^{-3} \cdot Pa^{-1}$), V_u é o volume da zona de formação de *soot* (m^3), V_{NTP} é o volume do conteúdo do cilindro em condições normais de T e P (m^3), P_u é a pressão parcial do combustível não queimado (Pa), χ a equivalência local de gases não queimados, E a energia de ativação e T_u a temperatura local (K). Os autores voltaram a estudar este modelo em trabalhos posteriores (KHAN; GREEVES, 1973, 1974). Seu modelo é adaptado e implementado no *software ANSYS Fluent* como modelo de uma etapa, para simular a formação de *soot* em sistemas de combustão (ANSYS, 2013).

Tesner, Smegiriova e Knorre (1971) propuseram um modelo matemático semiempírico para descrever a decomposição de acetileno em uma chama difusiva. Os autores utilizaram dois tubos com diferentes diâmetros (1 mm e 3 mm) para decompor acetileno e produzir partículas de *soot*. Para descrever sua formação, os autores propuseram um modelo para um processo em cadeia, englobando a formação de núcleos (partículas nascentes), onde, posteriormente tem-se a formação das partículas de *soot*, seguindo as equações abaixo.

$$\frac{dn}{dt} = n_o + (f - g)n - g_o N n \tag{2.5}$$

$$\frac{dN}{dt} = (a - bN)n, \tag{2.6}$$

em que n refere-se a concentração de núcleos envolvidos no processo ($partículas \cdot cm^{-3}$), n_o a taxa de surgimento de núcleos ($partículas \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}$), f e g como sendo constantes de ramificação e terminação (s^{-1}), respectivamente, g_o o coeficiente de terminação das partículas de negro de fumo (s^{-1}) e N a concentração de partículas de *soot* ($partículas \cdot cm^{-3}$). Na segunda equação, ***a*** (s^{-1}) e b ($partículas \cdot cm^3 \cdot s^{-1}$) são parâmetros a serem determinados pelo ajuste de dados experimentais. O modelo demonstrou boa adequação aos dados experimentais. Atualmente, uma adaptação deste modelo está disponível no ***software*** comercial de CFD *ANSYS Fluent* para simular a formação do material em ambientes de combustão (ANSYS, 2013).

Surovikin (1976) busca modelar matematicamente a formação de *carbon black* com uma descrição fenomenológica similar a utilizada por Tesner, Smegiriova e Knorre (1971). Em seu modelo, o autor considera os efeitos da formação dos radicais precursores dos núcleos, crescimento dos núcleos até partículas nascentes, crescimento das partículas nascentes até partículas de *carbon black* e os efeitos da oxidação de partículas ao longo do processo. Para Surovikin, a taxa de formação de núcleos é representada pela Equação (2.7), seguida da taxa de mudança no diâmetro destes núcleos (2.8).

$$\frac{dn}{dt} = V_o + fn - g_o n^2 - K \tag{2.7}$$

$$\frac{dD_{rn}}{dt} = \frac{1}{3}\left(\frac{6}{\pi\rho_{rn}}\right)^{\frac{1}{2}} m^{-\frac{2}{3}} \frac{dm}{dt}, \tag{2.8}$$

onde V_o representa a taxa de decomposição de moléculas de hidrocarbonetos, f representa o coeficiente de ramificação das reações de formação de núcleos e K representa a perda de núcleos na superfície das partículas ($partículas \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}$). Na equação seguinte, D_{rn} representa o diâmetro do núcleo (*radical nuclei*, como eram chamados), ρ_{rn} a massa específica dos mesmos e m a massa dos núcleos. Ambas as taxas de formação de núcleos propostas por Tesner, Smegiriova, Knorre e Surovikin são baseadas na equação de Semenov (SEMENOV, 1958). Como observado por Kennedy (1997), alguns termos

presentes no modelo de Tesner e no modelo de Surovikin não possuem um significado físico claro.

O modelo de Tesner, Smegiriova e Knorre (1971) também foi utilizado no trabalho de Magnussen et al. (1979), onde os autores se preocupam com a abordagem matemática do escoamento turbulento gerado pela chama de acetileno. É aplicado o *EDM* (*Eddy Dissipation Model*), um modelo de interação química reacional turbulenta. O modelo trata as reações químicas ocorrendo dentro das estruturas de menor escala do escoamento, onde os reagentes são considerados como perfeitamente misturados. Neste trabalho, as taxas de formação de núcleos de *soot* e massa de *soot* foram calculados pelo modelo proposto por Tesner e colaboradores. A oxidação de *soot* foi assumida como proporcional a queima do combustível. Mais adiante, Magnussen e colaboradores (1979) estenderam o conceito do EDM para incluir mecanismos detalhados de cinética química em escoamentos turbulentos, dando origem ao EDC (*Eddy Dissipation Concept*) (MAGNUSSEN et al., 1979; MAGNUSSEN; HJERTAGER, 1977). Resolvendo as equações propostas foi possível encontrar a densidade numérica média dos núcleos e a concentração mássica média de *soot* no escoamento. Os resultados obtidos numericamente foram adequados para diferentes números de Reynolds testados. Este trabalho trouxe uma abordagem mais completa para modelagem matemática da formação de *soot* em chamas turbulentas.

Jensen (1974) traz uma abordagem diferente para a formação deste material. Em seu trabalho, uma sequência de reações químicas é descrita, como forma de detalhar os processos de início da nucleação, coagulação, crescimento superficial e oxidação. Seu modelo descreve a formação de diversos intermediários, partindo de espécies formadas em fase gasosa (C_2, C_2H,C_2H_2) advindas da decomposição de metano (CH_4). Os resultados mostram grande concordância com os experimentos, validando a modelagem matemática proposta por Jensen. Seu modelo ficou conhecido como mecanismo de fase gasosa de 12 passos (*12 step gas phase mecanism*) (KENNEDY, 1997).

Hiroyasu, Kadota e Arai (1983) desenvolveram um modelo de formação de *soot* em motores a diesel. Seu modelo é baseado na hipótese de que os dois processos que controlam a produção deste material são a taxa de

formação e taxa de oxidação das partículas. Como os dados sobre a estes processos eram escassos na época, os autores propuseram que estas taxas eram descritas por equações do tipo Arrhenius, sabendo que estes processos eram diretamente afetados pela pressão, temperatura e razão de equivalência de gases. O modelo proposto segue as equações abaixo:

$$\frac{dm_s}{dt} = \frac{dm_{sf}}{dt} - \frac{dm_{sc}}{dt} \tag{2.9}$$

$$\frac{dm_{sf}}{dt} = A_f m_{fg} P^{0,5} \exp\left(-\frac{E_{sf}}{RT}\right) \tag{2.10}$$

$$\frac{dm_{sc}}{dt} = A_c m_s \frac{P_{O2}}{P} P^{1,8} \exp\left(-\frac{E_{sc}}{RT}\right), \tag{2.11}$$

em que m_s é a massa total *soot*, m_{sf} a massa de *soot* formada e m_{sc} a massa de *soot* oxidada. Nas equações seguintes, A_f e A_c são constantes do modelo determinadas por experimentos, E_{sf} e E_{sc} são as energias de ativação dos processos de formação e oxidação, m_{fg} é a massa do combustível vaporizado, P_{O_2} é a pressão parcial de oxigênio no sistema, P a pressão total do sistema, R a constante dos gases e T a temperatura. Este modelo foi amplamente difundido na literatura e posteriormente aprimorado por outros autores (ZHAO; YANG; YU, 2020).

Kennedy, Chen e Kollman (1990) abordam a produção de *soot* como um problema de apenas uma equação que descreve, simultaneamente, formação e oxidação de *soot* em uma chama laminar. Primeiramente os autores testam a hipótese de que existe um número médio de densidade de partículas ($N_{P_{AVG}}$), depois adicionam ao modelo uma equação de transporte para densidade de número de partículas N_P para verificar sua hipótese. Esta equação foi utilizada para determinar a área superficial do aerossol. Equações de momento, fração de mistura de combustível e fração volumétrica de *soot* foram resolvidas numericamente para chama difusiva laminar considerando um perfil axissimétrico. A equação para fração volumétrica de *soot* (ϕ) proposta pelos autores é descrita abaixo juntamente com a densidade de número de partículas *N* (partículas.m^{-3}):

$$\rho u\frac{\partial \phi}{\partial x}+\rho(v+v_T)\frac{\partial \phi}{\partial r}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\rho D_s\frac{\partial \phi}{\partial r}\right)+\rho w_n+\rho w_g-\rho w_o \quad (2.12)$$

$$\rho u\frac{\partial N}{\partial x}+\rho(v+v_T)\frac{\partial N}{\partial r}=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\rho D_s\frac{\partial N}{\partial r}\right)+\rho w_i-\rho w_c, \quad (2.13)$$

onde ρ é a massa específica ($kg\cdot m^{-3}$), u e v são as componentes de velocidade axial e radial ($m\cdot s^{-1}$), w_n, w_g e w_o são as taxas volumétricas de *soot* formadas por nucleação, crescimento superficial e a taxa removida por oxidação ($m\cdot s^{-1}$). D_s é a difusividade de *soot* ($m^2\cdot s^{-1}$) e v_T uma componente de velocidade radial termoforética definida como $v_T=-0{,}55\frac{v}{T}\frac{\partial T}{\partial r}$. w_i é a taxa de formação das partículas nascentes e w_c é a taxa de coagulação de partículas ($partículas\cdot m^{-3}\cdot s^{-1}$). As taxas de nucleação, crescimento e oxidação são calculadas como funções da fração de mistura. Os resultados apresentados mostram boa concordância com dados experimentais e o cálculo envolvendo uma equação de transporte para a densidade de número de partículas provém um resultado mais acurado do que assumir um valor médio. Esta abordagem foi utilizada como precursora para o desenvolvimento de um modelo para chamas difusivas turbulentas, que viria a ser estudado anos mais tarde pelos mesmos autores (KOLLMANN et al., 1994).

Moss, Stewart e Syed (1989) ao estudar a formação de negro de fumo em chamas laminares difusivas, tentaram propor um modelo que fosse aplicável até mesmo em escoamentos turbulentos. Para descrever a evolução do número de densidade de partículas de *soot* (n) e sua fração volumétrica (f_v) foram utilizadas as seguintes equações:

$$\left\{\frac{d(n/N_o)}{dt}\right\}=C_\alpha\rho^2T^{\frac{1}{2}}X_c\exp\left(-\frac{T_\alpha}{T}\right)-C_\beta T^{\frac{1}{2}}(n/N_o)^2 \quad (2.14)$$

$$\rho_s\left\{\frac{df_v}{dt}\right\}=C_\gamma\rho T^{1/2}X_c\exp\left(-T_\gamma/T\right)+C_\delta\alpha, \quad (2.15)$$

em que ρ_s é massa específica do carbono sólido (assumida como 1800 $kg\cdot m^{-3}$), N_o o número de Avogadro ($kmol^{-1}$), T a temperatura (K) e X_c a fração molar de combustível. Os coeficientes C_α, C_β, C_γ, C_δ e as temperaturas de ativação T_α e T_γ são constantes do modelo a serem ajustadas por intermédio de dados experimentais. O primeiro termo da Equação (2.14) representa a

nucleação e o segundo o processo de coagulação. Na Equação (2.15) o primeiro termo representa o crescimento superficial e o segundo o processo de nucleação. Posteriormente, os autores propuseram mais trabalhos em torno deste modelo matemático, adicionando um termo de oxidação, além de aplicar este modelo para outros casos (MOSS, 1994; MOSS; STEWART; YOUNG, 1995). Posteriormente, em um estudo sobre a predição de formação de *soot* em jato de chamas difusivas turbulentas, o modelo ficou conhecido como *modelo de Moss-Brookes* (BROOKES; MOSS, 1999).

Unindo as considerações do modelo de Moss-Brookes com a modelagem proposta no trabalho de Hall, Smooke e Colket (1997), surge uma nova abordagem para o modelo semiempírico, o modelo de *Moss-Brookes-Hall*. Este modelo estende a abordagem de Brookes e Moss (1999) para a predição de formação de *soot* utilizando combustíveis compostos por hidrocarbonetos maiores. Esta abordagem foi estudada por Wen e autores (2003) na tentativa de modelar matematicamente a formação de *soot* em chamas turbulentas de ar/querosene. Em seu trabalho, os autores comparam um modelo simples de formação de *soot* a partir de acetileno e, o modelo de *Moss-Brookes-Hall* baseado na taxa de formação de aromáticos de dois e três anéis.

Mehta e Das (1992) seguem na linha de modelos empíricos, propondo um modelo de sete parâmetros para descrever a formação de *soot* em motores a diesel de injeção direta. Os autores levaram em conta efeitos de injeção de combustível e deslocamento de ar dentro do cilindro. No modelo alguns parâmetros são levados em conta como: a velocidade do motor, taxa de abastecimento, tempo de injeção e taxa de vórtices (*swirl ratio*). Com o auxílio de dados experimentais, uma regressão múltipla não-linear foi realizada para ajuste de parâmetros. Seu modelo se mostrou satisfatório em comparação com dados obtidos experimentalmente. Modelos empíricos como este não possuem boa capacidade de generalização, porém têm a vantagem de serem menos custosos computacionalmente do que modelos com abordagem mais detalhada.

No trabalho de Frenklach e Wang (1991) é proposto um modelo cinético de formação de negro de fumo altamente detalhado. O modelo é dividido em três etapas principais, 1) formação inicial de PAHs; 2) crescimento planar dos

PAHs; e 3) formação das partículas esféricas e crescimento superficial. O mecanismo químico reacional para formação de PAHs vêm de trabalhos anteriores dos autores, onde é proposto um mecanismo de 337 reações com 70 espécies químicas envolvidas. Portanto, baseando-se na cinética química reacional, este modelo é capaz de calcular a densidade de número de sítios de *soot* ligados a hidrogênio na superfície das partículas e permite o cálculo da taxa de crescimento superficial devido a adição de acetileno. A modelagem matemática presente neste trabalho pôde prever dados de diâmetro de partículas, área superficial, taxa de oxidação, fração volumétrica de *soot*, número de densidade de partículas e taxa de crescimento superficial. Os trabalhos propostos por Frenklach foram importantes na modelagem de formação deste material por introduzir o mecanismo HACA, explicado em detalhes nas seções anteriores.

Fusco e colaboradores (1994) propuseram o que viria a ser o primeiro modelo fenomenológico da formação de *soot* para simular sua produção sob condições típicas de motores a diesel. Este modelo iniciou os estudos da atual abordagem moderna da formação de *soot* dividida em várias etapas (FAN; FOWLER; ZHAO, 2020). O modelo de Fusco considera as múltiplas etapas de formação de *soot* (Figura 7), onde o processo de pirólise produz os radicais precursores de *soot* via R1 e “espécies de crescimento” (acetilenos) via R2. Os produtos da pirólise podem ser oxidados via R3 e R4 ou passam pelo processo de nucleação e formação das partículas nascentes de *soot* via R5 e contribuem para o crescimento superficial das partículas via R6. Estas partículas primárias são oxidadas via R7 e transformadas em nas partículas finais pelo processo de coagulação (R8).

O modelo consiste em 4 equações diferenciais para calcular a densidade do número de partículas (N), os radicais precursores de *soot* (R), as espécies de crescimento de acetilenos C_2H_2 e a fração volumétrica de *soot* f_v. Seu modelo é baseado na hipótese de formação de partículas esféricas com distribuição monodispersa. Este modelo possui maior capacidade de generalização, sendo aplicado tanto em ambientes de chamas quanto em motores. Na Tabela 2 são apresentadas as equações que descrevem a formação do material, em que r_i refere-se a taxas específicas de formação,

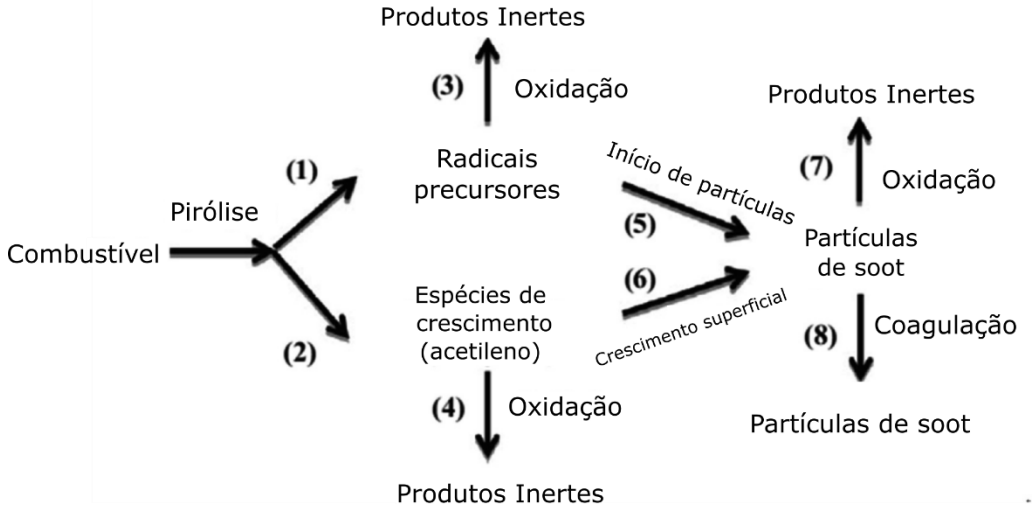
nucleação, oxidação, crescimento superficial e aglomeração. M_C e M_R são a massa molar do carbono e do radical precursor, respectivamente ($g \cdot mol^{-1}$).

Tabela 2. Equações diferenciais propostas por Fusco e autores para modelar a formação de soot.

Variável	Equação de taxa
N, Densidade de número de *soot* (cm^{-3})	$\frac{dN}{dt} = N_A(r_5 - r_8)$
R, densidade do radical precursor ($mol \cdot cm^{-3}$)	$\frac{dR}{dt} = r_1 - r_3 - r_5$
C_2H_2 densidade da espécie de crescimento de *soot* ($mol \cdot cm^{-3}$)	$\frac{d[C_2H_2]}{dt} = r_2 - r_4 - r_6$
f_v fração volumétrica de *soot*	$\frac{d(f_v)}{dt} = \left(\frac{1}{\rho_s}\right)(r_5 M_R + r_6 M_C - r_7 M_C)$

Fonte: Fusco, Knox-Kellecy e Foster (1994).

Figura 7. Esquema de formação proposto por Fusco e autores para formulação de seu modelo matemático.



Fonte: traduzido de Fusco, Knox-Kelecy e Foster (1994).

No artigo publicado por Boulanger et al. (2007), é proposto um modelo de três equações, adaptando o modelo proposto por Tesner, Smerigiova e Knorre (1971). A principal contribuição visada pelos autores foi a inclusão de um termo de crescimento superficial no modelo, estabelecendo uma conexão entre a concentração de combustível e crescimento da massa de *soot*. Após algumas hipóteses simplificadoras, tem-se o seguinte modelo de três equações:

$$\frac{d(\rho y_s)}{dt} = K_{G,incep} N[Fuel] + C_a an - NA_s S_{ox} \quad (2.16)$$

$$\frac{dn}{dt} = a_0 N_F \exp\left(-\frac{T_{a_{n_o}}}{T}\right) + Fn - g_0 Nn - S'_{ox} \quad (2.17)$$

$$\frac{dN}{dt} = an - bNn - K_c\sqrt{T}\left(\frac{\rho y_s}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{6}} N^{\frac{11}{6}}, \quad (2.18)$$

onde o termo $K_{G,incep}$ é a constante de nucleação (*inception*) ($m^3 \cdot partículas^{-1}$), $[Fuel]$ é a concentração do combustível ($kg \cdot m^{-3}$), C_a é a massa inicial da partícula de *soot* (kg), A_s a área superficial da partícula (m^2), S_{ox} e S'_{ox} são taxas de oxidação de partículas e de núcleos radicais, respectivamente ($partículas \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$). A constante a_0 (s^{-1}) é dada como a frequência de vibração de quebra de ligação, N_F a concentração de combustível ($partículas \cdot m^{-3}$), K_c o coeficiente de coagulação ($m^{2,5} \cdot K^{-0,5} \cdot s^{-1}$), ρ_s a massa específica de negro de fumo ($kg \cdot m^{-3}$) e a, g_0, F e b são constantes do modelo.

A primeira equação se refere a taxa de mudança da fração mássica de *soot* y_s. O primeiro termo é referente ao crescimento superficial das partículas, o segundo termo é referente à formação advinda dos núcleos radicais e o último está relacionado com a oxidação das partículas. A segunda equação se refere à taxa de formação de núcleos radicais, onde o primeiro termo representa a pirólise do combustível que leva a formação de núcleos, o segundo e o terceiro representam o aumento do número de núcleos por ramificações de cadeia e sua redução após serem destruídos, respectivamente. O último termo representa sua oxidação. A última equação se refere à densidade numérica de partículas de *soot*, onde o primeiro e segundo termos estão relacionados à formação e terminação numérica de partículas e o terceiro relacionado à coalescência (como proposto em Fusco, Knox-Kelecy e Foster (1994)). Sua modelagem mostrou resultados coerentes com dados experimentais e pôde calcular uma distribuição média de diâmetros das partículas no domínio de cálculo.

Por fim, o trabalho desenvolvido por Prado (2020) adaptou o modelo de Boulanger et al. (2007) e estendeu sua aplicação para os reatores do tipo FSP. Neste trabalho, o modelo de três equações foi implementado e resolvido no

ANSYS Fluent 14.0, através de funções definidas pelo usuário. Foram resolvidas três equações de transporte, uma para cada variável definida e seus termos fontes foram calculados de acordo com o trabalho de Boulanger. Os resultados indicaram que as taxas de formação de núcleos, fração mássica de negro de fumo e o diâmetro de partícula são sensíveis às variáveis de processo, como vazão de combustível e gás de revestimento (ar de entrada), além de permitir calcular o diâmetro médio das partículas produzidas ao longo da chama do reator.

Sumarizando os principais trabalhos analisados nesta pesquisa, é possível construir uma tabela com as principais informações sobre a modelagem da produção de negro de fumo ao longo dos anos. Na Tabela 3 são encontrados os autores e a classificação de seus modelos, assim como o combustível utilizado e a aplicação para qual foram desenvolvidos.

Vale ressaltar que modelos empíricos não possuem grande capacidade de generalização devido a existência de diferentes métodos de produção e combustíveis capazes de gerar negro de fumo. Modelos semiempíricos e detalhados possuem uma capacidade maior de generalização, se atendo às hipóteses consideradas pelos autores e as constantes do modelo relacionadas ao combustível aplicado. Os processos de formação do negro de fumo foram se tornando menos enigmáticos com o passar dos anos devido a grande quantidade de estudos que vinham sendo publicados. Desta maneira, cronologicamente o número de modelos mais complexos foi crescendo, com um embasamento teórico mais adequado.

A modelagem matemática de formação do negro de fumo permite que mais pesquisas sejam publicadas nesta área. Assim, cresce a demanda e o estudo de processos práticos e capazes de produzir partículas com características mais específicas em aplicações tecnológicas (EBNER et al., 2013a, 2013b; NASERI; THOMSON, 2019). Para aplicações mais nobres o método de produção utilizado exige um controle maior sobre as condições de síntese das partículas, como o caso do uso de negro de fumo como aditivo para baterias, que necessita de partículas de estrutura cristalina e de um controle da distribuição de tamanho de partículas mais rigoroso. Para atingir características particulares dos materiais, é necessário um controle severo do processo de produção.

Tabela 3. Modelos discutidos nesta seção e suas classificações.

Referência	Modelo	Combustível	Aplicação
Khan, Greeves e Probert (1971)	Empírico	Diesel	Motores a diesel
Tesner, Smerigiova e Knorre (1971)	Semiempírico	Acetileno e ar	Chama difusivas laminares
Jensen (1974)	Semiempírico	Nitrato de isopropilo	Motor de foguete
Hiroyasu, Kadota e Arai (1983)	Semiempírico	Diesel	Motores a diesel
Kennedy, Kollmann e Chen (1990)	Semiempírico	Etileno e ar	Chamas difusivas laminares
Mehta e Das (1992)	Empírico	Diesel	Motores a diesel
Frenklach e Wang (1991)	Detalhado	Acetileno/O_2 e Etileno/O_2	Chamas laminares e pré-misturadas
Fusco, Knox-Kelecy e Foster (1994)	Detalhado	Diesel	Motores a diesel
Brookes e Moss (1999)	Semiempírico	Metano	Jatos de chamas difusivas turbulentas
Wen et al. (2003)	Semiempírico	Querosene e ar	Jato de chamas difusivas turbulentas
Boulanger et al. (2007)	Semiempírico	Aproximado por dodecano e *n*-heptano	Motores a diesel
Prado (2020)	Semiempírico	*p*-xileno	Reatores FSP

Fonte: adaptado de Kennedy (1997).

Uma busca por meios alternativos de se produzir materiais nano estruturados, com alta área superficial, vem sendo necessária para suprir as demandas industriais e tecnológicas. Novas aplicações industriais de mercados

específicos surgem, exigindo nanomateriais elaborados sob medida para sua finalidade. Com o passar dos anos o desenvolvimento da nanotecnologia teve um crescimento exponencial, fazendo com que os processos produtivos de nanopartículas ganhassem ênfase. Um considerável número de indústrias lucra sobre a venda de nanopartículas[3], que possuem um extenso campo de aplicação (TEOH; AMAL; MÄDLER, 2010). Um destes métodos é a síntese por pirólise em *spray* flamejante (*flame spray pyrolysis – FSP),* o qual será estudado no presente trabalho.

2.*2 Flame Spray Pyrolysis* (FSP)

Nanopartículas podem ser geradas por processos de síntese por aerossol de chama (*flame aerosol synthesys)* e o processo de pirólise por *spray* flamejante é um dos que vem sendo mais explorado nos últimos anos. Isto se deve a sua capacidade de aumento de escala enquanto produz nanopartículas altamente complexas mantendo suas características sob medida. A depender do estado do precursor e das condições de combustão, os processos de síntese de aerossol de chama possuem três categorias gerais: 1) síntese de aerossol com alimentação de vapor (*VAFS – vapour-fed aerosol synthesis*), onde o precursor entra no reator no estado de gás; 2) pirólise por *spray* flamejante assistida (*FASP – flame assisted spray pyrolysis*), onde o precursor já entra como líquido, porém possui baixa entalpia de combustão, sendo necessária uma chama adicional para assistir o processo; e 3) pirólise por *spray* flamejante (*FSP – flame spray pyrolysis*) onde o precursor entra em estado líquido, contudo possui maior entalpia de combustão, permitindo que a chama seja auto sustentável e não necessite ser assistida por outras chamas (MEIERHOFER; FRITSCHING, 2021; TEOH; AMAL; MÄDLER, 2010).

O processo FSP ganha notoriedade devido a uma série de fatores, dentre eles a capacidade de possuir uma chama autossustentável, utilizar alimentação líquida com precursores menos voláteis, possuir notável possibilidade de aumento de escala, alta temperatura de chama e altos

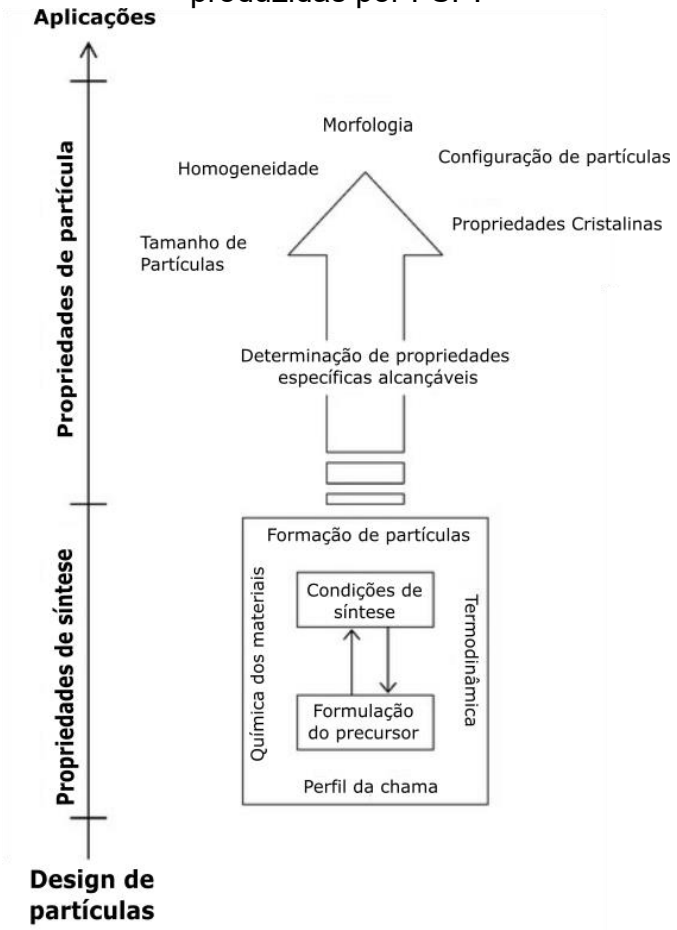
[3] Segundo Teoh, Amal e Madler (2010), nanopartículas produzidas por grandes empresas para aplicação industrial incluem: negro de fumo, óxido de titânio (TiO_2), óxido de silício (SiO_2), óxido de alumínio (Al_2O_3) e compostos cerâmicos.

gradientes de temperatura. Suas principais aplicações residem na síntese de partículas para catálise, sensores, ótica, produção de materiais magnéticos, compósitos e eletro-cerâmicas para células combustíveis (TEOH; AMAL; MÄDLER, 2010).

O enfoque do trabalho de Camenzind et al. (2007) foi estudar a produção de nanopartículas de Y_2O_3:Eu^{+3} por meio da pirólise em *spray* flamejante. Este composto é utilizado em lâmpadas fluorescentes e displays de televisão devido às suas propriedades óticas e fotônicas. Para aprimorar seu uso, é necessário obter partículas com maior especificidade de tamanho e estrutura. Sua produção por FSP provou-se favorável devido ao controle sobre as características que melhor contribuem para as propriedades óticas deste material. O diferencial de se produzir nanopartículas em FSP é a possibilidade de se obter as propriedades do produto de acordo com a necessidade da aplicação (Figura 8). Aliando-se as propriedades de síntese (formulação do precursor e as condições de síntese), é possível alcançar as características desejadas nas partículas produzidas ao final do processo.

A técnica de síntese de partículas por FSP é versátil e promissora, sendo alvo de estudo de diversas áreas que tem interesse em obtê-las em escala nanométrica. O que torna a pirólise por *spray* flamejante atrativa para produção de nanopartículas é sua capacidade de produzir pós altamente puros com uma faixa de distribuição de tamanhos relativamente estreita. Este processo é capaz de produzir nanopartículas de tamanhos 1 nm – 200 nm usando precursores de baixo custo, onde o metal precursor é diretamente dissolvido no combustível utilizado para sustentar a chama principal do reator (MÄDLER et al., 2002). É possível confeccionar nanopartículas de uma numerosa quantidade de elementos da tabela periódica e muitos autores buscam estudar a síntese de óxidos metálicos (ZrO_2, SiO_2, TiO_2, Y_2O_3, entre outros) por meio da técnica FSP (CAMENZIND et al., 2007; MUELLER et al., 2004).

Figura 8. Condições de síntese aliadas as propriedades das partículas produzidas por FSP.



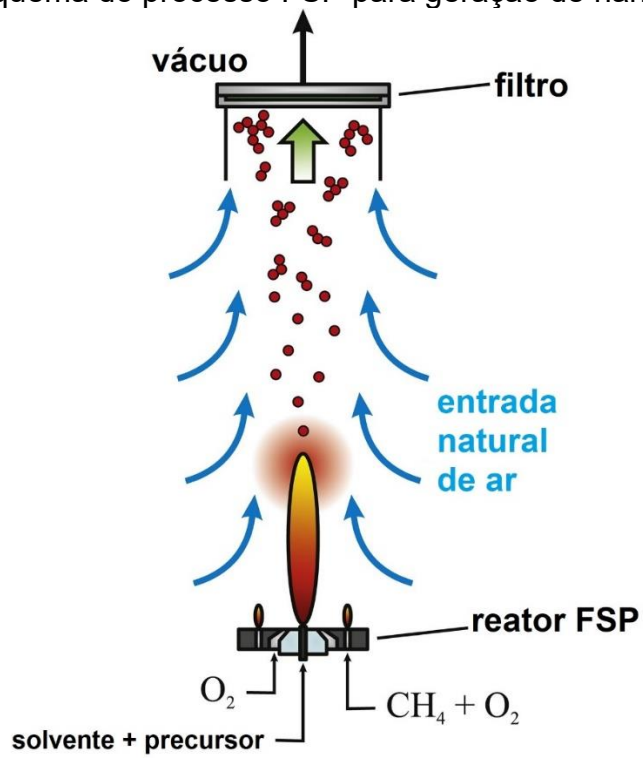
Fonte: traduzido de Teoh, Amal e Madler (2010).

A síntese das nanopartículas ocorre devido a atomização e evaporação da mistura constituída pelo combustível e precursor. Um esquema ilustrativo de um reator FSP é apresentado na Figura 9. O precursor e o combustível formam uma mistura que é alimentada ao reator por um bico injetor do tipo duplo-fluido para ser atomizada e dispersa junto a oxigênio em um *spray* de pequenas gotículas. A chama piloto pré-existente exerce o papel de fonte de ignição e estabilização da chama principal. O reator FSP é composto por um bico para alimentação do líquido precursor dissolvido em combustível, entradas para os gases de dispersão e combustão, além de um filtro para recolhimento das partículas formadas durante o processo (BIANCHI NETO et al., 2018; MEIERHOFER; MÄDLER; FRITSCHING, 2020; PRADO, 2020). A alimentação possui uma entalpia de combustão alta, sendo que mais de 50% da entalpia de combustão da chama é proveniente da mistura de alimentação. A chama piloto (H_2/O_2 ou O_2/C_xH_y) é utilizada como uma fonte de ignição constante para a

chama principal e tem uma contribuição minoritária para a entalpia de combustão total (MEIERHOFER; FRITSCHING, 2021; TEOH; AMAL; MÄDLER, 2010).

Durante a fabricação de óxidos metálicos, a alta entrada de oxigênio (oxidante) favorece sua formação, além de evitar a formação de *soot* na superfície das nanopartículas. O controle sobre a entrada de oxigênio (ou restrição completa) permite a formação de diferentes partículas[4] (TEOH; AMAL; MÄDLER, 2010).

Figura 9. Esquema do processo FSP para geração de nanopartículas.



Fonte: Traduzido de Bianchi Neto et al. (2018).

A chama alcança altas temperaturas (até 2600 K – 2800 K)[5], devido à natureza exotérmica dos líquidos precursores alimentados e ainda possui altos gradientes de temperatura (170 K/cm). Esta simultaneidade entre altas temperaturas e altos gradientes é uma característica importante da técnica FSP. A alta temperatura local permite a formação de materiais homogêneos

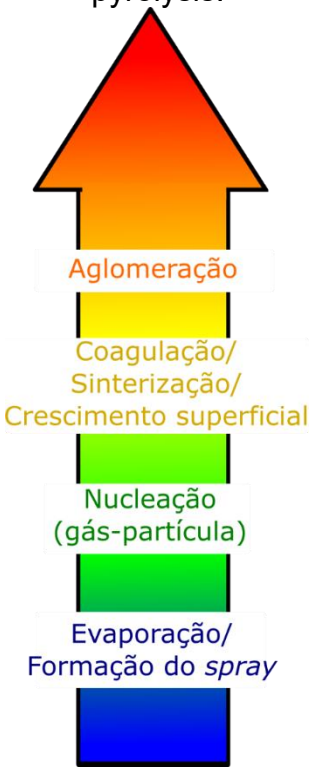
[4] Já foram reportados trabalhos em que partículas metálicas de Co, Bi e Cu são produzidas em sistemas que limitam a entrada de oxigênio. Os sistemas utilizam uma taxa de O_2 menor que a necessária para a combustão, formando camadas de *soot*, grafite ou grafeno sobre as partículas metálicas (TEOH; AMAL; MÄDLER, 2010).

[5] Temperaturas registradas nos trabalhos de Mueller e colaboradores (2004) e Jossen e colaboradores (2005).

altamente cristalinos e promove o crescimento das partículas por sinterização ou coalescência, enquanto os altos gradientes de temperatura preservam a nanoescala de produção do material (TEOH; AMAL; MÄDLER, 2010).

Para descrever de maneira precisa os fenômenos envolvidos, é necessária uma compreensão aprofundada das dinâmicas que ocorrem dentro do reator. A síntese de nanopartículas por processos de aerossol de chama pode ocorrer por mecanismo gás-partícula ou gota-partícula, sendo que o último é característico de processos com chamas assistidas (FASP) (MEIERHOFER; FRITSCHING, 2021). A evolução do processo de síntese das partículas em um reator FSP pode ser visualizado na Figura 10. Para descrever sua formação em detalhes, é necessário levar em conta todas as etapas que a constituem.

Figura 10. Formação de nanopartículas durante o processo de flame *spray* pyrolysis.



Fonte: adaptado e traduzido de Meierhofer, Madler e Fritsching (2020).

Assim como citado por Teoh, Amal e Madler (2010), as partículas são formadas na seguinte sequência: 1) evaporação/decomposição do precursor, formando metal vaporizado; 2) nucleação, como resultado da supersaturação; 3) crescimento por coalescência e sinterização; e 4) agregação de partículas

(formando aglomerados firmes por ligações químicas) e aglomeração (formando aglomerados frágeis por adsorção física). Para otimizar a produção de partículas e controlar suas características finais, deve-se entender as etapas significativas em seu processo de formação e como os parâmetros de entrada influenciam o processo como um todo. Ao longo dos anos, diversos autores se dedicaram a estudar os parâmetros operacionais da pirólise em *spray* flamejante, principalmente os relacionados a geometria do reator, vazão do gás de dispersão, concentração do precursor e qualidade da atomização.

No trabalho de Mädler et al. (2002) foi realizado um estudo sobre a produção controlada de nanopartículas de SiO_2 em um reator FSP. O estudo teve como objetivo investigar como a variação dos parâmetros de entrada (vazões de O_2/ar e composição do combustível) afeta a qualidade do pó produzido. Além disso, também foram investigados os parâmetros chave da atomização por *spray* como: pressão de estagnação, taxa mássica dos gases de dispersão e tamanho das gotas no *spray*. Este foi o primeiro estudo a mostrar como a área superficial de partículas produzidas por FSP pode ser controlada sistematicamente alterando-se a vazão do gás oxidante (O_2) e a composição do líquido precursor.

Seguindo esta linha, Mädler, Stark e Pratsinis (2002) estudaram a formação de nanopartículas de CeO_2 em FSP. A mistura de alimentação foi composta por acetato cérico hidratado ($Ce(CH_3CO_2)_3 \cdot xH_2O$), que foi posteriormente dissolvido em ácido acético, 2-butanol ou isooctano (combustíveis). Diferentes formulações de precursores foram testadas. Novamente, os autores foram capazes de controlar a área superficial final das nanopartículas produzidas variando o fluxo de alimentação e o fluxo do gás de dispersão (O_2) dentro do reator. Pós com áreas superficiais específicas na faixa de 240 m^2/g – 101 m^2/g foram obtidos.

Noriler e colaboradores (2014a) dedicaram-se a estudar como o aumento da concentração de metal dissolvido no líquido precursor afeta o processo FSP, além de estudar efeitos de aumento de escala no processo. Os resultados mostram que o aumento da viscosidade do líquido precursor altera a distribuição de tamanho de partículas de forma significativa, havendo uma distribuição de densidade volumétrica bimodal para viscosidades mais altas. Uma comparação feita mediante a dados experimentais obtidos mostra que o

modelo matemático aplicado é capaz de descrever os perfis de velocidade e as distribuições de tamanho das gotículas do *spray*. Os resultados são comparados com os experimentos conduzidos em dois atomizadores FSP com o intuito de estudar aumento de escala. As simulações e experimentos conduzidos no atomizador maior mostraram que a altura da chama cresce em 1,5 vezes e a temperatura média cresce em 10%, além da quantidade de combustível que não foi queimado ser muito reduzida, o que é vantajoso. Este estudo concluiu que a alteração da concentração de metal dissolvido no líquido precursor deve ser feita com cautela, pois altera sua viscosidade, que afeta diretamente todo o processo.

Meierhofer e autores (2020) aplicam técnicas sofisticadas para analisar a formação do *spray*, velocidade do gás, temperatura, concentração das espécies, e diâmetros primários e de aglomeração ao longo do fluxo. Os autores produziram nanopartículas de zircônia (ZrO_2) e analisaram com detalhes os parâmetros do processo, assim como as características do produto produzido. Uma abordagem envolvendo CFD e um modelo de balanço populacional acoplado foi utilizada para descrever matematicamente a evolução da distribuição de partículas, assim como tamanho das gotas do *spray*, perfil de velocidade e temperatura da chama. Os dados experimentais coletados serviram para validar a abordagem matemática proposta, gerando resultados coerentes. Os autores ainda mencionam que seu trabalho tem intuito de guiar a produção de novos trabalhos, que contribuam para o avanço de *design* e desenvolvimento de processos de reatores de chama aplicados à produção de nanopartículas.

A modelagem matemática e a assimilação de como ocorre o processo reacional dentro do reator é fundamental para aprimorar a técnica FSP. O escoamento multifásico do processo é descrito matematicamente por equações de conservação de momento, energia, massa e espécies químicas. As características turbulentas do fluido estão fortemente conectadas as reações químicas que acontecem ao longo do reator, consequentemente relacionando-se à formação das partículas. Estudos teóricos e numéricos do processo FSP modelam matematicamente o problema usando fluidodinâmica computacional e, em casos mais avançados, acoplada com a dinâmica de partículas (modelos de balanço populacional) (MEIERHOFER; FRITSCHING, 2021). A modelagem

matemática por meio de técnicas de CFD e modelos de balanço populacional vêm sendo empregada, buscando compreender e aperfeiçoar o emprego de reatores FSP na produção de pós e nanopartículas altamente puras (BIANCHI NETO et al., 2018).

2.3 Modelagem matemática e simulação numérica

Nesta pesquisa, é realizada a modelagem matemática e a simulação numérica da formação de negro de fumo em um reator FSP. Neste reator, a modelagem matemática deve levar em conta a multiplicidade de fases. O estudo das reações em fase gasosa, que levam a formação das primeiras partículas sólidas (nucleação), por meio de CFD deve ser acoplado ao estudo da evolução da distribuição de partículas com o uso de equações de balanço populacional (ZUCCA et al., 2006). Deste modo, é gerada uma descrição adequada dos perfis de temperatura da chama e dos perfis de velocidades, acoplados com a dinâmica de partículas.

A simulação de processos que envolvem a transferência de momento, energia e massa é efetuada pela fluidodinâmica computacional e, estes cálculos dispõem de diferentes métodos para estimar as quantidades transportadas no domínio de controle. Um exemplo é o emprego método dos volumes finitos para discretização do domínio, acoplado a métodos de interpolação para o cálculo dos fluxos (MOUKALLED; MANGANI; DARWISH, 2016). O método dos volumes finitos (*finite volume method – FVM*) é o método utilizado pelo *software* ANSYS *FLUENT* para resolver as equações governantes do sistema aplicado neste trabalho.

2.3.1 *Computational Fluid Dynamics (CFD)*

A fluidodinâmica computacional é a análise de sistemas que envolvem escoamentos, transferência de calor e fenômenos associados por meio de simulação computacional (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007). Este método de análise tem um potencial imenso devido à sua alta capacidade de descrição dos fenômenos envolvidos em um sistema, sendo aplicado em muitas áreas diferentes:

- aerodinâmica de aeronaves e veículos;
- hidrodinâmica de navios;
- engenharia elétrica e eletrônica: resfriamento de microcircuitos;
- engenharia de processos: misturas e separação, moldagem polimérica;
- engenharia naval: cargas de estruturas *off-shore*;
- engenharia ambiental: distribuição de efluentes e poluentes;
- hidrologia e oceanografia: escoamentos de rios e oceanos;
- engenharia biomédica: fluxo sanguíneo através de veias e artérias, entre outros.

A análise do comportamento de sistemas utilizando CFD se difundiu depois dos anos 90, quando o equipamento e a “força” computacional necessária ficaram disponíveis para realização de simulações detalhadas destes sistemas. Estas simulações oferecem características altamente vantajosas quando comparadas a abordagens experimentais para estudo de sistemas envolvendo fluidos. Utilizando CFD é possível:

- reduzir prazos de entrega e custos de novos projetos;
- estudar sistemas onde experimentos controlados são inviáveis ou impossíveis de reproduzir;
- estudar sistemas sobre condições extremas (que podem ameaçar a segurança/causar acidentes);
- oferece um nível de detalhamento praticamente ilimitado.

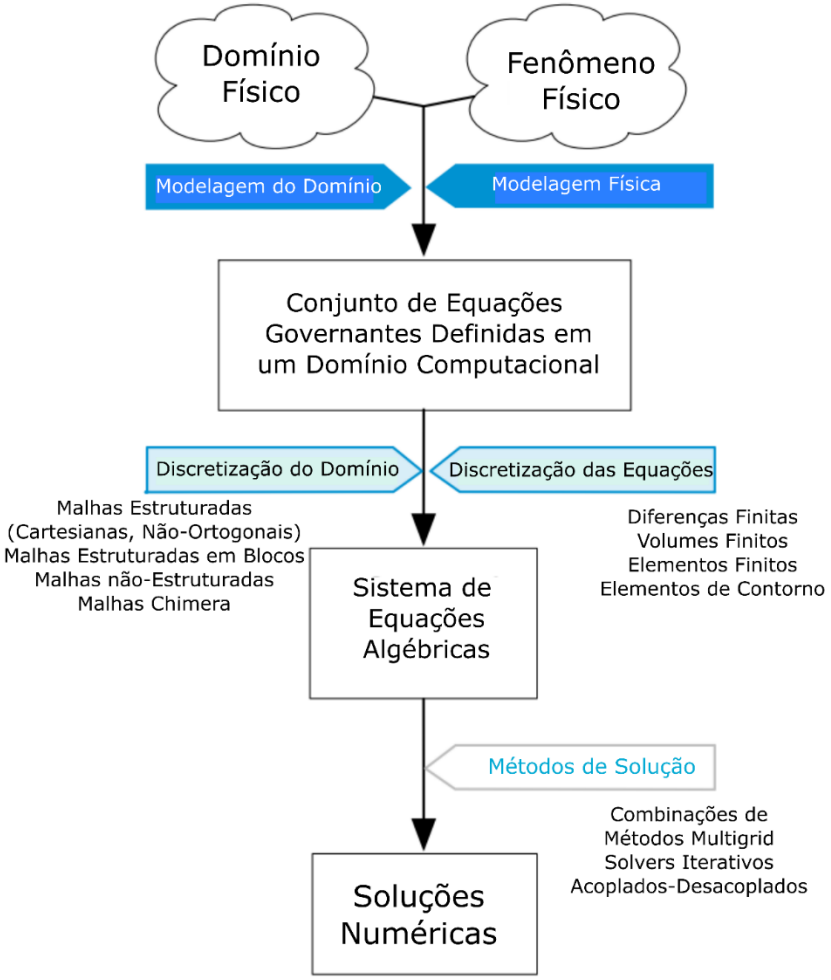
Portanto, diversas empresas adotaram o uso de códigos de fluidodinâmica computacional para simular e otimizar seus processos (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007). Entre os métodos de implementação de CFD, o método dos volumes finitos é amplamente estudado e aplicado à processos de engenharia.

O método dos volumes finitos consiste em transformar equações diferenciais parciais que representam leis de conservação sobre elementos diferenciais em equações algébricas sobre volumes finitos. Primeiramente, o domínio de cálculo (geometria) é discretizado em pequenos volumes. A geometria discreta é chamada de *malha* e pode ter diferentes configurações. Posteriormente, as equações diferenciais são discretizadas e transformadas

em equações algébricas ao integrá-las ao longo de cada elemento discreto. Por fim, gera-se um sistema de equações algébricas a ser resolvido para calcular os valores da variável dependente em cada elemento (MOUKALLED; MANGANI; DARWISH, 2016). Um fluxograma sobre o processo de discretização como um todo pode ser visualizado na Figura 11.

A discretização do domínio pode ser realizada de maneira a se obter diferentes malhas: estruturadas, não-estruturadas, estruturadas em blocos ou malhas sobrepostas. A integração das equações governantes gera diferentes resultados quanto ao método de discretização utilizado e, após a geração do sistema de equações algébricas, é necessário resolvê-las por meio de *solvers* computacionais. Por fim, a solução das equações fornece a descrição da variável de interesse sobre o domínio de cálculo estudado.

Figura 11. Processo de discretização de domínios e equações.



Fonte: traduzido de Moukalled, Mangani e Darwish (2016).

As equações governantes de escoamentos em CFD são definidas como equações de transporte. Partindo da definição de uma propriedade extensiva ϕ qualquer, é possível escrever uma equação geral para as leis de conservação desta propriedade em regiões fixas (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004). Esta equação, em sua forma integral, é definida como o *teorema de transporte de Reynolds*, que relaciona a conservação das propriedades de volumes materiais em movimento com pontos fixos ou volumes de controle.

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial t}\right)_{VM} = \int_V \left[\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \nabla \cdot (\rho\phi \mathbf{v})\right] dV, \tag{2.19}$$

onde VM refere-se ao volume material estudado, ρ a massa específica do material, $\mathbf{v}$ o vetor velocidade e V o volume de controle. A partir desta relação, é possível definir as equações de conservação de massa, momento linear, momento angular, energia e entropia de um sistema fixo (FOX; MCDONALD; PRITCHARD, 2014; MOUKALLED; MANGANI; DARWISH, 2016).

Neste trabalho, as simulações serão realizadas no *software* ANSYS *Fluent*, que se tornou uma ferramenta conhecida na área de CFD. Nele, já constam diversos modelos matemáticos e equações de conservação implementados, sendo possível aplicá-los em diferentes casos. Além disso, o *Fluent* também permite ao usuário implementar escalares e modelos por meio de funções definidas pelo usuário (UDF – *user defined function*). Análogo ao teorema de transporte de *Reynolds*, o *software* resolve equações (diferenciais) de conservação para qualquer escalar definido pelo usuário, seja uma propriedade ϕ qualquer:

$$\frac{\partial \rho\phi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho u_i \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x_i}\right) = S_\phi, \tag{2.20}$$

onde Γ é o coeficiente de difusão e S_ϕ o termo fonte da equação, ambos fornecidos pelo usuário. A Equação (2.20) define como a propriedade é transportada ao longo do domínio de cálculo definido e o primeiro termo refere-se ao acúmulo do escalar, o segundo ao fluxo advectivo, o terceiro ao fluxo difusivo e o termo do lado direito da equação é o termo de geração (ANSYS,

2013). A implementação destas equações e outros modelos por meio de UDFs serão exploradas e discutidas com mais afinco na seção de metodologia desta pesquisa.

A partir das equações de balanço, é possível modelar matematicamente um sistema e investigar os perfis de variáveis de interesse, como velocidade, temperatura, fração mássica/molar, massa específica, pressão etc. As equações discretizadas sobre volumes finitos são suficientes para descrever em detalhes inúmeros processos químicos, fornecendo informações importantes sobre os fenômenos envolvidos no sistema. Desta maneira, são publicados vários trabalhos que usam a técnica de fluidodinâmica computacional para simular processos químicos. Essencialmente, este trabalho é focado na modelagem de um reator em que são produzidas nanopartículas a partir de chamas turbulentas. Na seção a seguir, são discutidos estudos numéricos publicados ao longo dos anos sobre a simulação de processos que dão origem a nanopartículas.

2.3.2 Estudos numéricos da produção de nanopartículas

No trabalho publicado por Skillas e colaboradores (2005), os autores realizam uma simulação da produção de negro de fumo em um reator utilizando técnicas de CFD visando otimizar parâmetros operacionais e melhorar a qualidade do produto. O método dos volumes finitos foi empregado e a turbulência foi considerada utilizando o modelo $k - \varepsilon$. Perdas de calor por radiação e convecção são consideradas e a fase líquida é modelada seguindo uma abordagem lagrangeana. Equações diferenciais para o cálculo dos agregados formados pelo *carbon black*, sua área superficial e concentração volumétrica são implementadas no *Fluent,* se baseando em taxas de nucleação, crescimento superficial e oxidação. O *software* ANSYS *Fluent* 6.1 foi empregado, possibilitando uma simulação detalhada do processo e dos parâmetros de entrada. A simulação apresentou resultados satisfatórios, porém é mencionado que são necessários modelos mais robustos para prever precisamente as características das partículas formadas. Os autores ainda indicam que seu estudo é importante na área de simulação, possibilitando

incrementar projetos de reatores para obtenção de partículas fabricadas “sob medida”.

O artigo de Noriler e autores (2014a) traz um interessante estudo de como a variação da concentração do precursor afeta o processo FSP. Resultados sobre a distribuição de tamanho das gotas versus viscosidade do precursor são encontrados e discutidos pelos autores, trazendo informações importantes de como a alimentação do reator influencia o processo. Os autores compararam resultados experimentais e simulações computacionais, obtendo boa concordância. O modelo matemático empregado considerou um acoplamento de duas vias entre a fase gasosa e as gotículas líquidas, com uma abordagem euleriana na fase gasosa e lagrangeana na fase dispersa. Para o modelo de combustão foi utilizado o modelo EDC (*Eddy Dissipation Concept*), levando em conta os efeitos da vaporização das gotas, mecanismos de reação química e interação química-turbulenta do fluido.

Mais adiante, Noriler e colaboradores (2014b) compararam a modelagem matemática em malhas 2D e 3D para um reator FSP. Uma comparação entre os perfis de velocidade mostra pouca diferença. Para o perfil de temperaturas, existe um desvio absoluto de 50 K entre as abordagens, o que pode ocasionar desvio positivo nas taxas de nucleação e sinterização das nanopartículas. Os autores mencionam que a diferença entre as soluções não é significativamente grande, o que torna uma análise em 2D viável, já que é muito menos custosa computacionalmente.

Uma descrição detalhada da distribuição de tamanhos das partículas formadas em um reator FSP pode ser obtida por meio de modelos de balanço populacional. Este tipo de modelo leva em conta as características de formação das partículas por diferentes mecanismos, como nucleação, agregação, quebra, obliteração, crescimento superficial etc. Estas equações podem ser resolvidas por diferentes métodos como, por exemplo, os métodos de momentos que visam reconstruir a distribuição da propriedade da população a partir dos momentos da distribuição.

Neste trabalho é proposta a modelagem matemática da formação de partículas dentro de um reator FSP usando um modelo de balanço populacional monodisperso, desenvolvido por Boulanger et al. (2007) e adaptado no trabalho de Prado (2020) para o processo FSP.

3. MODELAGEM MATEMÁTICA

Nesta seção são descritas as hipóteses assumidas para a modelagem do sistema, as equações governantes de conservação envolvidas e os modelos de fechamento empregados.

3.1 Considerações e Hipóteses

Para a elaboração do modelo matemático deste trabalho serão consideradas algumas hipóteses. Estas se baseiam nos trabalhos de Noriler (2014a) para a modelagem de escoamento multifásico presente no reator FSP e Prado (2020) para as hipóteses ligadas à formação do negro de fumo. Assim, as hipóteses fundamentais para modelagem matemática do sistema são descritas a seguir:

- a fase contínua (gás) e sólida (nanopartículas) seguem uma abordagem Euleriana, enquanto a fase dispersa (gotículas) segue uma abordagem Lagrangeana.
- considera-se que o sistema está em estado estacionário;
- a turbulência na fase gasosa é considerada, seguindo-se um tratamento matemático tipo RANS (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*);
- a viscosidade turbulenta é considerada, de maneira que as tensões de Reynolds são proporcionais aos gradientes de velocidade;
- a transferência de quantidade de movimento, energia e massa entre fases é considerada;
- a radiação emitida pelas partículas de negro de fumo é considerada nas equações de energia;
- os mecanismos de formação e modelagem matemática de *soot* podem ser aplicados na formação de *carbon black*;
- a geometria do reator pode ser representada por condições de axissimetria em duas dimensões, como concluído no trabalho de Noriler et al. (2014b).

3.2 Modelagem da Fase Gasosa

As equações a seguir são utilizadas para descrever as propriedades a partir de uma abordagem Euleriana (fase gasosa).

3.2.1 Equação da Continuidade

A equação geral de balanço de massa ou equação da continuidade[6] é dada pela seguinte expressão[7]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = S_m, \tag{3.1}$$

em que ρ é a massa específica do material, **v** o vetor velocidade do fluido e S_m é o termo fonte adicionado quando existem fontes ou sumidouros de massa na fase gasosa. Neste caso ocorre transferência de massa da fase dispersa (líquida) para a fase contínua (gasosa) pela vaporização das gotículas líquidas, dada pela expressão:

$$S_m = \sum a_d M_d, \tag{3.1.1}$$

sendo a_d[8] a área superficial por volume de gota, e M_d é o fluxo mássico devido a evaporação (dm_d/dt). O somatório representa a soma sobre todas as gotículas líquidas. Este termo é descrito em mais detalhes juntos às equações de fechamento.

3.2.2 Equação de Balanço de Momento

A equação de balanço de momento é dada pela seguinte expressão:

---

[6] Apesar da hipótese de considerar o problema como estado estacionário, aqui as equações de transporte são apresentadas de maneira geral, acompanhadas pelo termo transiente.

[7] As equações de conservação Eulerianas são médias. Por conveniência, os símbolos de média são suprimidos.

[8] O subíndice d representa a propriedade para cada gotícula (do inglês *droplet*).

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

com p sendo a pressão, $\mathbf{g}$ o vetor gravidade, $\mathbf{u}$ o vetor velocidade das gotas, ρ_d a massa específica da gota, $\boldsymbol{\tau}_{\mathbf{ef}}$ é o tensor tensão efetivo e $F_D(\mathbf{v} - \mathbf{u})$ é a força de arraste por unidade da massa da gota. O tensor tensão efetivo $\boldsymbol{\tau}_{\mathbf{ef}}$ para um fluido newtoniano é dado por:

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

onde μ_{ef} é a viscosidade efetiva do fluido e **I** é o tensor identidade.

3.2.3 Equação do Balanço de Energia

A equação do balanço de energia é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} h) = \nabla \cdot \left(\lambda_{ef} \nabla T\right) - \sum a_d\left[h_\infty (T - T_d) + h_{vap} M_d\right] - \nabla \cdot \mathbf{q}_r - \sum h_{r,rx} R_r, \tag{3.4}$$

sendo h a entalpia, T e T_d as temperaturas do fluido e das gotículas, respectivamente, λ_{ef} a condutividade efetiva, h_∞ o coeficiente convectivo de transferência de calor e h_{vap} o calor latente. O termo $\mathbf{q}_r$ representa o fluxo de calor por radiação, $h_{r,rx}$ e R_r são a entalpia e a taxa global volumétrica da r-ésima reação, a qual pode ser obtida por $R_r = R_{i,r}/\eta_{i,r}$, onde $R_{i,r}$ é a taxa mássica volumétrica de produção/destruição da espécie i na r-ésima reação e $\eta_{i,r}$ é o coeficiente estequiométrico do reagente i na reação r.

3.2.4 Equação de Balanço das Espécies Químicas

A equação de balanço das espécies químicas é dada pela expressão:

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

em que Y_i é a fração mássica da espécie química i, $\mathrm{J}_{\boldsymbol{i,ef}}$ é o fluxo difusivo efetivo da espécie i e $M_{d,i}$ é a fonte mássica da espécie i vinda das gotículas devido a sua evaporação. O fluxo difusivo efetivo é descrito pela Lei de Fick da seguinte forma:

$$\mathrm{J}_{i,ef} = -\rho D_{i,ef} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T}, \tag{3.6}$$

em que $D_{i,ef}$ é o coeficiente efetivo de difusão da espécie na mistura e $D_{T,i}$ é o coeficiente de difusão térmico (Soret) (ANSYS, 2013).

3.3 Modelagem da Fase Dispersa

A modelagem da fase líquida segue uma abordagem Lagrangeana, dada pelas equações a seguir. Os balanços de forças e energia de cada gotícula são descritos pelas equações (3.7) e (3.8).

$$m_d \frac{d\mathbf{u}}{dt} = m_d F_D(\mathbf{v} - \mathbf{u}) + m_d \left(\frac{\rho_d - \rho}{\rho_d}\right)\mathbf{g} - \mathbf{u}\frac{dm_d}{dt} \tag{3.7}$$

sendo F_D a força de arraste, $\mathbf{g}$ o vetor gravidade, $\mathbf{v}$ e $\mathbf{u}$ os vetores velocidade do gás e das gotículas. Na Equação (3.7) o primeiro termo do lado direito está relacionado à força de arraste, o segundo a força gravitacional e o terceiro a variação temporal da massa das gotículas devido à mudança de fase. A seguir é apresentado o balanço de energia de cada gotícula.

$$\frac{m_d C_p}{A_d}\frac{dT_d}{dt} = h_\infty (T - T_d) + \varepsilon_d \sigma\left(\theta_R^4 - T_d^4\right) + \frac{1}{A_d}\sum_i^n h_{vap,i}\frac{dm_{d,i}}{dt} \tag{3.8}$$

em que m_d, C_p, T_d e A_d são a massa, capacidade calorífica, temperatura e área superficial da gotícula, ε_d é a emissividade, σ a constante de Stefan-Boltzmann,

θ_R é a temperatura de radiação definida por $[G/(4\sigma)]^{\frac{1}{4}}$, tal que G é a radiação incidente e $h_{vap,i}$ é o calor latente de vaporização do componente i. Na Equação (3.8) o primeiro termo do lado direito representa a troca de calor por convecção, o segundo a troca de calor por radiação e o terceiro a energia devido a evaporação das gotículas.

3.4 Modelos de Formação de Negro de Fumo

Para meios de comparação, dois modelos de formação de negro de fumo serão aplicados e estudados neste trabalho. Nesta subseção é primeiramente descrito o modelo de duas etapas (ANSYS, 2013; TESNER; SMEGIRIOVA; KNORRE, 1971). Posteriormente, é apresentado o modelo desenvolvido por Boulanger et al. (2007), que foi adaptado para o processo FSP no trabalho de Prado (2020).

Os modelos utilizados para estudar a formação de negro de fumo dentro do domínio computacional são resolvidos simultaneamente às equações de balanço definidas anteriormente.

3.4.1 Modelo de Duas Etapas

O modelo de duas etapas consiste em calcular a fração mássica de negro de fumo formada por meio das seguintes equações de transporte:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{soot}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{soot}) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_{soot}} \nabla Y_{soot}\right) + S_{soot} \tag{3.9}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho n^*) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} n^*) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_{nuc}} \nabla n^*\right) + S_{n^*} \tag{3.10}$$

A primeira equação descreve a formação de fração mássica de negro de fumo, em que Y_{soot} é a fração mássica de negro de fumo[9], μ_t a viscosidade turbulenta, σ_{soot} o número de Prantl turbulento do transporte de negro de fumo

[9] Por mais que nas definições apresentadas no início do trabalho os termos *soot* e *carbon black* sejam diferenciados como fuligem e negro de fumo, respectivamente, por questão de conveniência as equações são todas tratadas com o termo *soot*, já que estes modelos foram desenvolvidos para calcular a formação de fuligem em processos de combustão.

e S_{soot} ao termo fonte da equação. A segunda equação de transporte é referente à formação de núcleos radicais de negro de fumo. Onde n^* é a concentração normalizada de núcleos radicais $(part.1.10^{-15}/kg)$, σ_{soot} o número de Prantl turbulento do transporte de núcleos radicais e S_n^* o termo fonte da equação.

Para Khan e Greeves (1974), o termo fonte da Equação (3.10) é descrito por equações de formação e combustão do material, apresentados nas equações a seguir.

$$S_{soot} = S_{form,soot} - S_{comb,soot} \tag{3.11}$$

$$S_{form,soot} = m_p(\alpha - \beta N_{soot})c_{nuc} \tag{3.12}$$

$$S_{comb,soot} = \min\left[A\rho Y_{soot}\frac{\varepsilon}{k}, A\rho\left(\frac{Y_{O_2}}{v_{soot}}\right)\left(\frac{Y_{soot}v_{soot}}{Y_{soot}v_{soot} + Y_{fuel}v_{fuel}}\right)\frac{\varepsilon}{k}\right] \tag{3.13}$$

Na taxa de formação, $S_{form,soot}$, o termo m_p é a massa média de uma partícula de soot[10] $(kg/partícula)$, N_{soot} é a concentração volumétrica de partículas de *soot* $(partículas/m^3)$, c_{nuc} representa a concentração de núcleos radicais $(c_{nuc} = \rho n^*)$, os parâmetros α (s^{-1}) e β $(m^3/(partícula.s))$ são constantes empíricas do modelo. No termo que se refere a combustão, $S_{comb,soot}$, A é a constante de Magnussen, Y_{ox} e Y_{fuel} são as frações mássicas do oxidante e do combustível, e v_{soot}, v_{fuel} as massas estequiométricas para combustão de *soot* e do combustível e ε/k é o tempo característico de turbulência. As equações de combustão de *soot* $(S_{comb,soot})$ são frequentemente definidas como R_1 e R_2.

O termo fonte de formação de núcleos radicais é definido de maneira similar ao termo fonte da Equação (3.9), com termos específicos de formação e combustão de núcleos. O termo referente à formação e à oxidação são apresentados nas expressões abaixo.

$$S_{form,n^*} = a_0^* c_{fuel}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + (f-g)c_{nuc}^* - g_0 c_{nuc}^* N_{soot} \tag{3.14}$$

[10] De acordo com o modelo, é assumido que uma partícula de negro de fumo possui um diâmetro constante de 22 nm. Considerando a partícula perfeitamente esférica é possível calcular sua massa usando sua massa específica. A massa específica do negro de fumo foi assumida como sendo 1900 kg/m^3 para os modelos considerados neste trabalho.

$$S_{comb,n^*} = S_{comb,soot}\frac{n^*}{Y_{soot}} \tag{3.15}$$

Na primeira equação, a_o^* é o fator pré-exponencial de taxa de formação de núcleos $(partículas/(kg \cdot s))$, E/R é a temperatura de ativação para formação de núcleos radicais a partir da pirólise do combustível (K), c_{fuel} a concentração mássica de combustível $(kg \cdot m^{-3})$, $(f-g)$ o termo referente a ramificação e terminação dos radicais (s^{-1}) e g_0 o coeficiente linear de terminação de partículas $(m^3/(partículas \cdot s))$. A equação que define a taxa de combustão dos núcleos radicais é considerada proporcional a combustão de *soot*.

Na Tabela 3 são apresentados os valores dos parâmetros padrões do modelo de duas etapas que são válidos para uma variedade de hidrocarbonetos como combustíveis (ANSYS, 2021; KHAN; GREEVES, 1974; TESNER; SMEGIRIOVA; KNORRE, 1971).

Tabela 4. Parâmetros do modelo de Duas etapas.

Parâmetro [unidades]	Valor
$m_p\ [kg]$	$1{,}059.10^{-20}$
$\alpha\ [s^{-1}]$	1.10^{5}
$\beta\ [m^3]$	8.10^{-14}
A	4,0
v_{soot}	2,667
v_{fuel}	3,17
$a_o^*\ [partículas/(kg.s)]$	$2{,}32.10^{17}$
$E/R\ [K]$	9.10^{4}
$c_{fuel}\ [kg \cdot m^{-3}]$	1,67
$(f-g)\ [s^{-1}]$	100,0
$g_0\ [m^3/(partículas.s)]$	$1{,}0.10^{-15}$

Fonte: ANSYS (2021).

3.4.2 Modelo de Formação de Três Equações

O modelo de formação considerado é constituído por três variáveis: concentração de núcleos radicais (n^*), fração mássica de negro de fumo (Y_{soot}) e concentração numérica de partículas primárias (N^*). Este modelo foi proposto por Boulanger e colaboradores (2007) com o intuito de aprimorar a modelagem matemática presente em modelos anteriores de formação de negro de fumo.

O modelo de três equações foi adaptado para o uso em reatores FSP no trabalho de Prado (2020) como uma extensão do modelo de duas etapas. As equações de transporte das três variáveis discutidas são apresentadas abaixo:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{soot}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{soot}) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_{soot}} \nabla Y_{soot}\right) + S_{soot} \tag{3.16}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho n^*) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} n^*) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_{nuc}} \nabla n^*\right) + S_{n^*} \tag{3.17}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho N^*) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} N^*) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_{N^*}} \nabla N^*\right) + S_{N^*} \tag{3.18}$$

As equações são baseadas na matemática proposta por Tesner, Smegiriova e Knorre (1971), em que Boulanger e autores (2007) propõem a inclusão de um termo de crescimento superficial das partículas no termo fonte de fração mássica de *soot*. Deste modo, a principal contribuição dos autores é a conexão entre a concentração de combustível e a fração mássica do material formado por meio de um termo de crescimento superficial.

De uma forma geral, os trabalhos que tentam considerar crescimento superficial das partículas de fuligem produzidas em um reator de combustão, supõem que exista uma dependência com sua área superficial. No trabalho de Leung, Lindstedt e Jones (1991), o termo de crescimento superficial depende da raiz quadrada da área. Já Boulanger utiliza a seguinte expressão para modelar o fenômeno:

$$K_G \rho_F N A_s, \tag{3.19}$$

em que K_G é entendido fisicamente como uma constante de decaimento e estabilização do crescimento ($kg \cdot m \cdot kmol^{-1} \cdot s^{-1}$), ρ_F a concentração mássica do combustível ($kg \cdot m^{-3}$) e NA_S é dado como densidade volumétrica da área total disponível das partículas de negro de fumo. Os autores propõem que a constante K_G seja inversamente proporcional à área superficial das partículas ($K_G = K_{G,nuc}/A_S$), fazendo com que o termo de crescimento proposta seja independente da área superficial das partículas. A constante $K_{G,nuc}$ é derivada da teoria cinética e é dada pela Equação (3.20).

$$K_{G,nuc} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_F}} \frac{\pi D_o^2}{4} M_c m, \tag{3.20}$$

sendo R a constante dos gases ideais, M_F a massa molar do combustível, M_c a massa molar do carbono, D_o o diâmetro de uma partícula nascente de negro de fumo e m o número de átomos de carbono presente na molécula do combustível. As três equações do modelo e seus termos já foram discutidas de maneira simplificada na seção de revisão. Em posse de um modelo para o crescimento superficial, os autores o incluem na Equação (3.21), que descreve a formação de negro de fumo.

$$\frac{d(\rho y_s)}{dt} = K_{G,nuc}\rho_F N + C_a an - NA_s S_{ox} \tag{3.21}$$

O termo de oxidação $S_{ox}A_s$ representa a quantidade de massa oxidada em $kg \cdot s^{-1}$, e é definido pelo modelo de Nagle-Strickland-Constable (Equação (3.22)).

$$S_{ox} = 1{,}2.10^2 \left(\frac{k_a P_{O_2} X}{1 + k_z P_{O_2}} + k_b P_{O_2} (1 - X) \right) \tag{3.22}$$

$$X = \frac{1}{1 + \frac{k_t}{k_b} P}, \tag{3.23}$$

em que k_a, k_b, k_z e k_t seguem a equação de Arrhenius ($k_i = k_{0,i}e^{-\frac{EA}{RT}}$). O termo P_{O_2} é a pressão parcial do oxigênio e P é a pressão total do sistema. O termo X (Equação (3.23)) é definido como a fração reativa de sítios de carbono e $(1 - X)$ representa a fração dos sítios menos reativos.

A Equação (3.24) descreve os termos referentes a formação e destruição de núcleos radicais de negro de fumo.

$$\frac{dn}{dt} = a_0 N_F \exp\left(-\frac{T_{a_{n_o}}}{T}\right) + Fn - g_0 Nn - S'_{ox} \tag{3.24}$$

O último termo (S'_{ox}) refere-se ao desaparecimento de radicais por oxidação. A taxa de oxidação de radicais é dada pela expressão proposta por Magnussen e Hjertager (1977), que posteriormente foi modificada por Chan, Das e Reitz (1997):

$$S'_{ox} = An\frac{\varepsilon}{k}\min\left(1, \frac{y_{O_2}}{\nu_s y_s + \upsilon_F y_F}\right)\left(1 - e^{-\frac{T}{1800}}\right), \tag{3.25}$$

onde as variáveis e constantes já são apresentadas no modelo de duas etapas, com a diferença de que esta taxa de oxidação possui um fator multiplicador que é função da temperatura. A última equação do modelo, Equação (3.26), descreve a formação das partículas primárias de negro de fumo:

$$\frac{dN}{dt} = an - bNn - K_c\sqrt{T}\left(\frac{\rho y_s}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{6}} N^{\frac{11}{6}}, \tag{3.26}$$

em que o primeiro e segundo termos estão relacionados a formação e terminação de partículas, e o terceiro ao processo de coalescência (BOULANGER et al., 2007; FUSCO; KNOX-KELECY; FOSTER, 1994). Sumarizando, na Tabela 5 são apresentados os termos fontes[11] considerados nas equações de transporte e as constantes empregadas nos modelos são apresentadas na Tabela 6.

[11] Vale ressaltar que, assim como no modelo de duas etapas, a concentração de núcleos radicais calculada é normalizada (n^*). Desta forma, a densidade de número de partículas é calculada como uma variável normalizada neste modelo (N^*).

Tabela 5. Termos fontes dos escalares pré-definidos do modelo à três equações.

Termo Fonte	Equação
S_{soot}	$K_{G,nuc}\rho_F N^* + C_a a n^* - N^* A_s S_{ox}$
S_{n^*}	$a_0^* c_{fuel} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + (f-g)c_{nuc}^* - g_0 c_{nuc}^* N^* - S'_{ox}$
S_{N^*}	$a n^* - b N^* n^* - K_c \sqrt{T}\left(\frac{\rho y_s}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{6}} N^{*\frac{11}{6}}$

Fonte: ANSYS (2021), Boulanger et al. (2007) e Prado (2020).

Tabela 6. Constantes do modelo de três equações.

Parâmetro [Unidades]	Valor
$M_F\ [kg/kmol]$	106,167
$D_o\ [m]$	$1{,}0.10^{-9}$
$M_c\ [kg/kmol]$	12,0
$a_0\ [s^{-1}]$	$2{,}32.10^{17}$
$T_{a_{n_o}}[K]$	21000,0
$k_a\ [kmol/(m^2.Pa.s)]$	$1{,}9738.10^{-3}$
$k_b\ [kmol/(m^2.Pa.s)]$	$4{,}4.10^{-7}$
$k_z\ [1/Pa]$	$2{,}1012.10^{-4}$
$k_t\ [kmol/(m^2.s)]$	$1{,}51.10^{-6}$
$K_c\ [m^{2,5}/(K^{0,5}.s)]$	$1{,}05.10^{-12}$

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

3.5 Equações de Fechamento

Adicionalmente, devem ser definidos modelos de fechamento para turbulência, transferência entre fases, radiação, cinética química e como são calculadas as propriedades das misturas.

3.5.1 Turbulência

Como listado nas hipóteses consideradas na modelagem matemática do sistema em estudo, a turbulência é considerada na fase gasosa e a conservação de momento segue equações do tipo RANS. A aplicação de média nas equações de balanço ocasiona o surgimento de termos adicionais referentes às flutuações das propriedades. Os termos de flutuação devem ser fechados a partir de modelos de fechamento apropriados (DA SILVEIRA NETO, 2020).

A adoção da hipótese de viscosidade turbulenta (hipótese de Boussinesq) relaciona os termos de flutuação como sendo proporcionais aos gradientes da média dos escalares (ANSYS, 2013). A viscosidade efetiva do fluido em escoamento pode ser representada pela soma de sua viscosidade molecular (μ) e da viscosidade turbulenta (μ_t). Este comportamento se reflete na difusividade efetiva (D_{ef}) e na condutividade térmica efetiva (λ_{ef}) do fluido:

$$\mu_{ef} = \mu + \mu_t \tag{3.27}$$

$$\lambda_{ef} = \lambda + \frac{\mu_t}{Pr_t} \tag{3.28}$$

$$D_{ef,i} = D_i + \frac{\mu_t}{Sc_t}, \tag{3.29}$$

sendo Sc_t o número de Schmidt turbulento e Pr_t o número de Pradtl turbulento. A viscosidade turbulenta segue o modelo $k-\omega$ SST (Shear Stress Transport) e tem sua expressão dada pela Equação (3.30).

$$\mu_t = \alpha\rho\frac{k}{\omega}, \tag{3.30}$$

onde k é a energia cinética turbulenta e ω a dissipação desta energia. O parâmetro α é um fator de amortecimento da transferência das tensões de cisalhamento turbulentas dado por:

$$\alpha = \left[\max\left(\frac{1}{a^*}, \frac{SF_1}{0{,}31\omega}\right)\right]^{-1} \tag{3.31}$$

$$a^* = \frac{0{,}144 + Re_t}{6 + Re_t} \tag{3.32}$$

$$F_1 = \tanh\left\{\left[max\left(2\frac{\sqrt{k}}{0{,}09\omega y}, \frac{500\mu}{\rho\omega y^2}\right)\right]^2\right\}, \tag{3.33}$$

sendo que a^* e F_1 são parâmetros do modelo, Re_t é o número de Reynolds turbulento, y é dado como a distância até a superfície mais próxima e S é definido como a magnitude da taxa de deformação, dado por $S = \sqrt{2S{:}S}$.

As equações de transporte da energia cinética turbulenta e sua dissipação específica são definidas nas Equações (3.34) e (3.35).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} k) = \nabla \cdot (\Gamma_k k) + G_k - D_k \tag{3.34}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \omega) = \nabla \cdot (\Gamma_k \omega) + G_\omega - D_\omega + C_\omega, \tag{3.35}$$

onde Γ_k é a difusividade relacionada à k e Γ_ω é a difusividade relacionada à ω. Os termos G_k e G_ω representam a geração de energia cinética turbulenta e de sua dissipação, respectivamente. Os termos D_k e D_ω fazem referência ao sumidouro dos escalares k e ω. O termo C_ω é dado como um termo de difusão cruzada, que resulta da combinação dos modelos de fechamento $k-\varepsilon$ e $k-\omega$ padrão para geração do modelo $k-\omega$ SST (ANSYS, 2013; DA SILVEIRA NETO, 2020).

Para a modelagem da turbulência na fase dispersa (gotículas líquidas) é utilizado o *Discrete Random-Walk Model* (DRM) (GOSMAN; IOANNIDES, 2012), que simula a interação das partículas discretas com as estruturas turbilhonares presentes no escoamento (ANSYS, 2013). Cada estrutura é caracterizada por uma escala de tempo τ_e e por uma flutuação de velocidade randômica (u', v', w'), dada por uma distribuição Gaussiana da forma:

$$u' = \zeta\sqrt{\overline{u}^2} \tag{3.36}$$

com ζ sendo um número randômico normalmente distribuído e $\sqrt{\overline{u}^2}$ representa a média local RMS (*Root mean-squared*) das flutuações de velocidade. Conhecendo a energia cinética turbulenta e sua dissipação em todos os pontos da malha, estes valores de flutuações médias locais são assumidos como sendo:

$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\overline{v}^2} = \sqrt{\overline{w}^2} = \sqrt{\frac{2k}{3}} \tag{3.37}$$

Por fim, o tempo característico de uma estrutura turbilhonar é definido por $\tau_e = 2T_L$, com $T_L = 0{,}15\frac{k}{\omega}$ para o modelo $k-\omega$ utilizado (ANSYS, 2013). Mais detalhes sobre o DRM são encontrados nos trabalhos de Gosman e Ioannides (2012) e Mofakham et al. (2020).

3.5.2 Radiação

O fluxo de calor por radiação $\mathbf{q_r}$ (Equação (3.4)) e a radiação incidente (definida a partir da Equação (3.8)) são calculados por meio do modelo de radiação P-1. Este modelo é baseado na expansão da intensidade de radiação I em uma série ortogonal de harmônicas esféricas[12] (ANSYS, 2013). O fluxo de calor pode ser diretamente calculado pela equação abaixo.

$$-\nabla \cdot \mathbf{q_r} = aG - 4an^2\sigma T^4 \tag{3.38}$$

$$\nabla \cdot (\Gamma\, \nabla\, \mathrm{G}) - aG - 4an^2\sigma T^2 = 0, \tag{3.39}$$

em que a representa o coeficiente de absorção do fluido, n o índice de refração do meio (assumido como sendo 1) e G representa a radiação incidente, com sua própria equação de transporte definida na equação (3.39). O parâmetro Γ é

[12] Mais informações sobre o desenvolvimento do modelo podem ser encontradas no artigo original de Cheng (2012).

definido como $\Gamma = (3(a + \sigma_s) - \sigma_s)^{-1}$ onde σ_s é o coeficiente de espalhamento, que é assumido como nulo. Para incluir os efeitos de radiação das nanopartículas de negro de fumo geradas dentro do reator, é necessário aplicar um modelo adequado. A equação proposta por Sazhin (1994), apresentada a seguir, é amplamente difundida na literatura, sendo aceita e validada em diversos trabalhos (MARCHISIO; BARRESI, 2009; MAZZEI et al., 2017; ORBEGOSO; FIGUEIRA DA SILVA; SERFATY, 2015; SAZHIN, 1994).

$$-\nabla \cdot \mathbf{q_{r_{soot}}} = \sigma a_s (T^4 - T_\infty^4), \tag{3.40}$$

onde $q_{r_{soot}}$ é definido como o fluxo de calor por radiação devido à presença das partículas de negro de fumo, σ é a constante de Stefan-Boltzmann e T_∞ é a temperatura da vizinhança. O termo a_s é definido como o coeficiente de absorção do negro de fumo, e é determinado pela seguinte expressão:

$$a_s = B\rho_s f_v [1 + C(T - 2000)], \tag{3.41}$$

onde B e C são parâmetros do modelo, ρ_s é definido como a massa específica do negro de fumo e f_v como a fração volumétrica de negro de fumo. Para considerar a radiação do negro de fumo, seu coeficiente de absorção calculado pelo modelo é somado ao coeficiente de absorção da fase contínua, que é calculado pelo *Weighted-Sum-of-Grey-Gases Model* (*WSGGM*). O termo de absorção total[13] é representado pela soma do coeficiente do gás e do coeficiente das partículas de negro de fumo ($a_{total} = a_g + a_s$).

Tabela 7. Parâmetros do modelo de radiação das partículas de negro de fumo.

Parâmetro [unidades]	Valor
$B\ [m^2/kg]$	1232,4
$C\ [K^{-1}]$	$4{,}8.10^{-4}$

Fonte: Sazhin (1994).

[13] A implementação desta equação e do cálculo do coeficiente de absorção total é explicada em mais detalhes no Apêndice I.

3.5.3 Transferência entre Fases

A transferência entre fases dos fenômenos envolvidos é considerada no cálculo das equações de balanço. A transferência de quantidade de movimento entre fases é considerada apenas pela ação da força de arraste, definida como:

$$F_d = \frac{18\mu}{\rho_d d_d}\frac{C_D Re_d}{24}, \tag{3.42}$$

tal que o coeficiente de arraste para partículas consideradas esféricas é obtido segundo o modelo de Alexander e Morsi (1972):

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{Re_d} + \frac{a_3}{Re_d^2}, \tag{3.43}$$

em que as constantes a_1, a_2 e a_3 são definidas para diferentes faixas do número de Reynolds.

Na transferência de calor entre fases, são consideradas as taxas de calor por convecção e vaporização, dadas pelas Equações (3.44) e (3.45), respectivamente:

$$q_\infty = h_\infty(T - T_d) \tag{3.44}$$
$$q_{vap} = h_{vap} M_d \tag{3.45}$$

em que é h_∞ é o coeficiente convectivo da fase contínua, T_d a temperatura da gotícula e h_{vap} o calor latente de vaporização. O coeficiente convectivo é estimado a partir do número de Nusselt, que segue a correlação obtida por Ranz e Marshall (1952), e é dado por:

$$Nu = \frac{h d_p}{k_\infty} = 2{,}0 + 0{,}6(Re_d)^{\frac{1}{2}}(Pr)^{\frac{1}{3}}, \tag{3.46}$$

em que d_p é o diâmetro da gotícula, Re_d é o número de Reynolds da gotícula (baseado no seu diâmetro e sua velocidade relativa) e Pr o número de Prandtl da fase contínua ($C_p\mu/k_\infty$).

A transferência de massa da fase líquida para a gasosa ocasionada pelo processo de vaporização das gotículas é controlada pela difusão e por ebulição (quando a temperatura ultrapassa a temperatura de ebulição da espécie química). As Equações (3.47) e (3.48) representam respectivamente a taxa de transferência de massa controlada pela difusão e por ebulição.

$$\frac{dm_{d,i}}{dt} = -A_d k_c\left(C_{i,s} - C_i\right) \tag{3.47}$$

$$\frac{dm_{d,i}}{dt} = -x_i \frac{d_d \pi k_\infty}{C_p} Nu \ln\left(1 + B_{T,i}\right), \tag{3.48}$$

onde k_c é o coeficiente de transferência de massa, $C_{i,s}$ é a concentração mássica da espécie i na superfície da gotícula, C_i a concentração mássica da espécie no seio do fluido, x_i a fração volumétrica do componente i na gotícula, d_d o diâmetro de uma gotícula, C_p é o calor específico da fase gasosa, k_∞ é o coeficiente condutivo da fase contínua, Nu o número de Nusselt (definido anteriormente) e $B_{T,i}$ é o número de Spalding para transferência de calor do componente i (ANSYS, 2013).

Uma analogia entre a transferência de calor e massa permite o uso de uma correlação similar ao número de Nusselt, usada para o cálculo do coeficiente de transferência de massa entre fases:

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_i} = 2{,}0 + 0{,}6(Re_d)^{\frac{1}{2}}(Sc)^{\frac{1}{3}}, \tag{3.49}$$

em que Sh é o número de Sherwood, D_i é a difusividade da espécie i e Sc é o número de Schmidt da fase gasosa $(\mu/\rho D_i)$. As concentrações mássicas $C_{i,s}$ e C_i são definidas pela lei de Raoult (Equação (3.50)) e pela lei dos gases ideais (Equação (3.51)).

$$C_{i,s} = M_i \frac{P_i^{sat}}{RT_d} \tag{3.50}$$

$$C_i = M_i X_i \frac{P}{RT}, \tag{3.51}$$

sendo M_i a massa molar da espécie i, P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente i, R a constante dos gases ideais e X_i a fração molar do componente i na mistura gasosa.

Finalmente, o fluxo total de vaporização de partículas é dado como a soma das taxas de vaporização de cada componente, seguindo a equação abaixo.

$$M_d = \sum_i^n M_{d,i} = \sum_i^n \frac{1}{A_d} \frac{dm_{i,d}}{dt} \tag{3.52}$$

3.5.4 Cinética Química

A interação químico-turbulenta é calculada usando o *Eddy-Dissipation-Concept Model* (EDC). Este modelo é uma extensão do *Eddy-Dissipation Model* (EDM), proposta por Magnussen (1981) para incluir mecanismos químicos detalhados em escoamentos turbulentos. É assumido que as reações químicas ocorrem em pequenas estruturas turbilhonares, chamadas de escalas finas.

O EDC é utilizado para fechar o termo fonte da equação de balanço de espécies químicas, tal que a taxa de transferência de massa das espécies é dada por:

$$R_{i,f} = \frac{\rho \gamma^*}{\tau^* \left(1 - \gamma^{*\frac{3}{2}}\right)} (Y_i^* - Y_i), \tag{3.53}$$

em que Y_i^* é a fração mássica da espécie i na fina escala. Os termos γ^* e τ^* representam a fração mássica e o tempo de residência da fina escala, dados por:

$$\gamma^* = 4{,}6 \left(\frac{\nu \varepsilon}{k^2}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.54}$$

$$\tau^* = 0{,}4082 \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{3.55}$$

Deste modo, é possível escrever o último termo da Equação (3.5) como:

$$\sum_{r=1}^{rxn} R_{i,r} = R_{i,f} \tag{3.56}$$

As reações nas finas escalas são assumidas como processos a pressão constante, usando como estimativa inicial de temperatura e frações mássicas da célula computacional. Por fim, tem-se:

$$\frac{dY_i^*}{dt} = \sum_{r=1}^{rxn} \eta_{i,r} \left(A_r T^{\beta_r} \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \prod_{j=1}^{nrac} \left(Y_j^*\right)^{\alpha_{j,r}} \right); 0 < t \leq \tau^*, \tag{3.57}$$

sendo A_r, β_r e E_r o fator pré-exponencial, expoente de temperatura e energia de ativação da reação r. O coeficiente $\alpha_{j,r}$ é o expoente de taxa para a espécie j na reação r e Y_j^* representa a fração mássica da espécie j. A solução do sistema de EDO's permite obter os valores de Y_i^* para resolver a Equação (3.53).

3.5.5 Propriedades das Misturas

As propriedades físicas da mistura gasosa são calculadas de maneira simplificada como uma média ponderada pela fração mássica.

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} \Phi_i Y_i, \tag{3.58}$$

tal que Φ representa uma propriedade física qualquer, Y_i a fração mássica da espécie química, i é o índice das n espécies que fazem parte do sistema em estudo.

3.6 Fechamento da modelagem matemática

As Tabelas de número 7-10 sintetizam a modelagem matemática desenvolvida e aplicada neste trabalho para simular o ambiente de combustão em um reator FSP, considerando a formação de negro de fumo no reator. Na Tabela 8 são apresentadas as equações de balanço da fase contínua, seguindo a abordagem euleriana. Na Tabela 9 são apresentadas as equações de balanço aplicadas na fase dispersa, seguindo a abordagem lagrangeana. Na Tabela 10 são apresentadas as equações de fechamento utilizadas neste trabalho e na Tabela 11 são apresentadas as equações de formação de negro de fumo dos dois modelos estudados.

Tabela 8. Modelagem matemática da fase contínua.

Fase Contínua (Gás) – Abordagem Euleriana
Equação da Continuidade
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = \sum a_d M_d$$
Balanço de Momento
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \mathbf{v}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}\mathbf{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_{\mathbf{ef}} + \rho \mathbf{g} - \sum \rho_d F_D (\mathbf{v} - \mathbf{u})$$
Balanço de Energia
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} h) = \nabla \cdot \left(\lambda_{ef} \nabla T\right) - \sum a_d \left[h_\infty (T - T_d) + h_{vap} M_d\right] - \nabla \cdot \mathbf{q}_r - \sum h_{r,rx} R_r,$$
Balanço de Espécies Químicas
$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_i) = -\nabla \cdot \mathrm{J}_{\boldsymbol{i,ef}} + \sum M_{d,i} + \sum_{r=1}^{rxn} R_{i,r}$$

Fonte: autoria própria (2022).

Tabela 9. Modelagem matemática da fase dispersa.

Fase Dispersa (Gotículas) – Abordagem Lagrangeana
Balanço de forças para cada gotícula
$$m_d \frac{d\mathbf{u}}{dt} = m_d F_D (\mathbf{v} - \mathbf{u}) + m_d \left(\frac{\rho_d - \rho}{\rho_d}\right) \mathbf{g} - \mathbf{u} \frac{dm_d}{dt}$$
Balanço de energia para cada gotícula
$$\frac{m_d C_p}{A_d} \frac{dT_d}{dt} = h_\infty (T - T_d) + \varepsilon_d \sigma (\theta_R^4 - T_d^4) + \frac{1}{A_d} \sum_i^n h_{vap,i} \frac{dm_{d,i}}{dt}$$
DRM – *Discrete Random Walk Model*
$$\sqrt{\overline{u}^2} = \sqrt{\overline{v}^2} = \sqrt{\frac{2k}{3}}$$
Tempo caracterísitco: $\tau_e = 2T_L$ e $T_L = 0{,}15 \frac{k}{\omega}$

Fonte: autoria própria (2022).

Tabela 10. Equações de fechamento utilizadas.

Equações de Fechamento	
Turbulência $k-\omega$ SST	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \mathbf{k}) = \nabla \cdot (\Gamma_k k) + G_k - D_k$ $\frac{\partial}{\partial t}(\rho \omega) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} \boldsymbol{\omega}) = \nabla \cdot (\Gamma_k \omega) + G_\omega - D_\omega + C_\omega$
Radiação P1	$-\nabla \cdot \mathbf{q_r} = aG - 4an^2\sigma T^4$ $\nabla \cdot (\Gamma \nabla \mathrm{G}) - aG - 4an^2\sigma T^2 = 0$ $\Gamma = (3(a+\sigma_s) - \sigma_s)^{-1}$
Radiação Sazhin (1994)	$-\nabla \cdot \mathbf{q_{r_{soot}}} = \sigma a_s (T^4 - T_\infty^4)$ $a_s = B\rho_s f_v (1 + C(T - 2000))$
Transferência entre Fases	•Momento: força de arraste $F_d = \frac{18\mu}{\rho_d d_d}\frac{C_D Re_d}{24}$ •Energia: vaporização e convecção $q_\infty = h_\infty (T - T_d)$ $q_{vap} = h_{vap} M_d$ $Nu = \frac{h d_p}{k_\infty} = 2{,}0 + 0{,}6(Re_d)^{\frac{1}{2}}(Pr)^{\frac{1}{3}}$ •Massa: difusão e ebulição $\frac{dm_{d,i}}{dt} = -A_d k_c (C_{i,s} - C_i)$ $\frac{dm_{d,i}}{dt} = -x_i \frac{d_d \pi k_\infty}{C_p} Nu \ln(1 + B_{T,i})$ $Sh = \frac{k_c d_p}{D_i} = 2{,}0 + 0{,}6(Re_d)^{\frac{1}{2}}(Sc)^{\frac{1}{3}},$
Cinética Química *Eddy Dissipation Concept* (EDC)	$R_{i,f} = \frac{\rho \gamma^*}{\tau^* \left(1 - \gamma^{*\frac{3}{2}}\right)} (Y_i^* - Y_i)$ $\gamma^* = 4{,}6 \left(\frac{\nu \varepsilon}{k^2}\right)^{\frac{1}{2}}$ $\tau^* = 0{,}4082 \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}}$ $\sum_{r=1}^{rxn} R_{i,r} = R_{i,f}$ $\frac{dY_i^*}{dt} = \sum_{r=1}^{rxn} \eta_{i,r} \left(A_r T^{\beta_r} \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \prod_{j=1}^{nrac} \left(Y_j^*\right)^{\alpha_{j,r}} \right); 0 < t \leq \tau^*$
Propriedades das Misturas	$\Phi = \sum_{i=1}^{n} \Phi_i Y_i$

Fonte: autoria própria (2022).

Tabela 11. Modelos matemáticos de formação de negro de fumo.

Formação de Negro de Fumo	
Modelo de Duas Etapas	Equações de transporte: $\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{soot}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{soot}) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_{soot}} \nabla Y_{soot}\right) + S_{soot}$ $\frac{\partial}{\partial t}(\rho n^*) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} n^*) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_{nuc}} \nabla n^*\right) + S_{n^*}$ Termos fontes: $S_{soot} = m_p(\alpha - \beta N_{soot}) c_{nuc} - \min[R_1, R_2]$ $S_{n^*} = a_0^* c_{fuel} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + (f - g) c_{nuc}^* - g_0 c_{nuc}^* N_{soot} - S_{comb,soot} \frac{n^*}{Y_{soot}}$
Modelo de Três Equações	Equações de transporte: $\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_{soot}) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} Y_{soot}) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_{soot}} \nabla Y_{soot}\right) + S_{soot}$ $\frac{\partial}{\partial t}(\rho n^*) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} n^*) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_{nuc}} \nabla n^*\right) + S_{n^*}$ $\frac{\partial}{\partial t}(\rho N^*) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v} N^*) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\sigma_{N^*}} \nabla N^*\right) + S_{N^*}$ Termos fontes: $S_{soot} = K_{G,nuc} \rho_F N^* + C_a a n^* - N^* A_s S_{ox}$ $S_{n^*} = a_0^* c_{fuel} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + (f - g) c_{nuc}^* - g_0 c_{nuc}^* N^* - S'_{ox}$ $S_{N^*} = a n^* - b N^* n^* - K_c \sqrt{T} \left(\frac{\rho y_s}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{6}} N^{*\frac{11}{6}}$

Fonte: autoria própria (2022).

4. SIMULAÇÕES NUMÉRICAS

As simulações computacionais da chama do reator FSP foram realizadas com o auxílio da estrutura do laboratório PQGe (Laboratório de Pesquisa em Processos Químicos e Gestão Empresarial). O laboratório dispõe dos *softwares* necessários para a pesquisa, além de um *cluster* computacional que possibilitou a realização de simulações detalhadas. Todos os experimentos numéricos foram realizados no *software ANSYS Fluent 19.2* e dados de pós-processamento coletados no *CFDPost 19.2*. Depois de coletados, os resultados das simulações foram tratados e representados de forma gráfica no *software Octave 6.4.0*.

4.1 Experimentação Numérica

Foram realizadas diferentes simulações, com diferentes configurações e condições de contorno (Tabela 12). O principal intuito das simulações 1-8 é estudar a formação de negro de fumo em um reator adiabático (isolado) e não-adiabático, comparando as taxas de formação das variáveis referentes ao negro de fumo para dois modelos distintos. O efeito da inclusão da radiação absorvida pelas nanopartículas produzidas também é estudado e comparado com os casos que a desconsideram. Todos os casos foram submetidos às mesmas condições de contorno (vazão mássica, temperatura e pressão), com exceção da condição da parede do reator.

Simulações adicionais foram realizadas em uma malha estendida, com intuito de simular o ambiente externo do reator, verificando se o coeficiente convectivo médio assumido na condição de contorno do reator não-isolado é adequado. Desta maneira, um Caso 9 é inserido com o intuito de simular o perfil de temperatura da chama em uma malha estendida, a fim de comparar os resultados obtidos com a chama não-adiabática na malha regular. Neste caso em específico não é simulada a formação de negro de fumo e seus efeitos radioativos dentro do reator.

Tabela 12. Simulações propostas neste trabalho.

Caso	Condição de Parede	Modelo de Formação Negro de Fumo	Radiação
1	Adiabática	Boulanger (2007)	Sim
2	Adiabática	Boulanger (2007)	Não
3	Adiabática	Duas Etapas	Sim
4	Adiabática	Duas Etapas	Não
5	Não-Adiabática	Boulanger (2007)	Sim
6	Não-Adiabática	Boulanger (2007)	Não
7	Não-Adiabática	Duas Etapas	Sim
8	Não-Adiabática	Duas Etapas	Não

Fonte: autoria própria (2022).

A seguir, são detalhadas a geometria do problema em estudo (reator FSP), as condições de contorno e informações sobre a malha numérica.

4.1.1 Geometria e Condições de Contorno

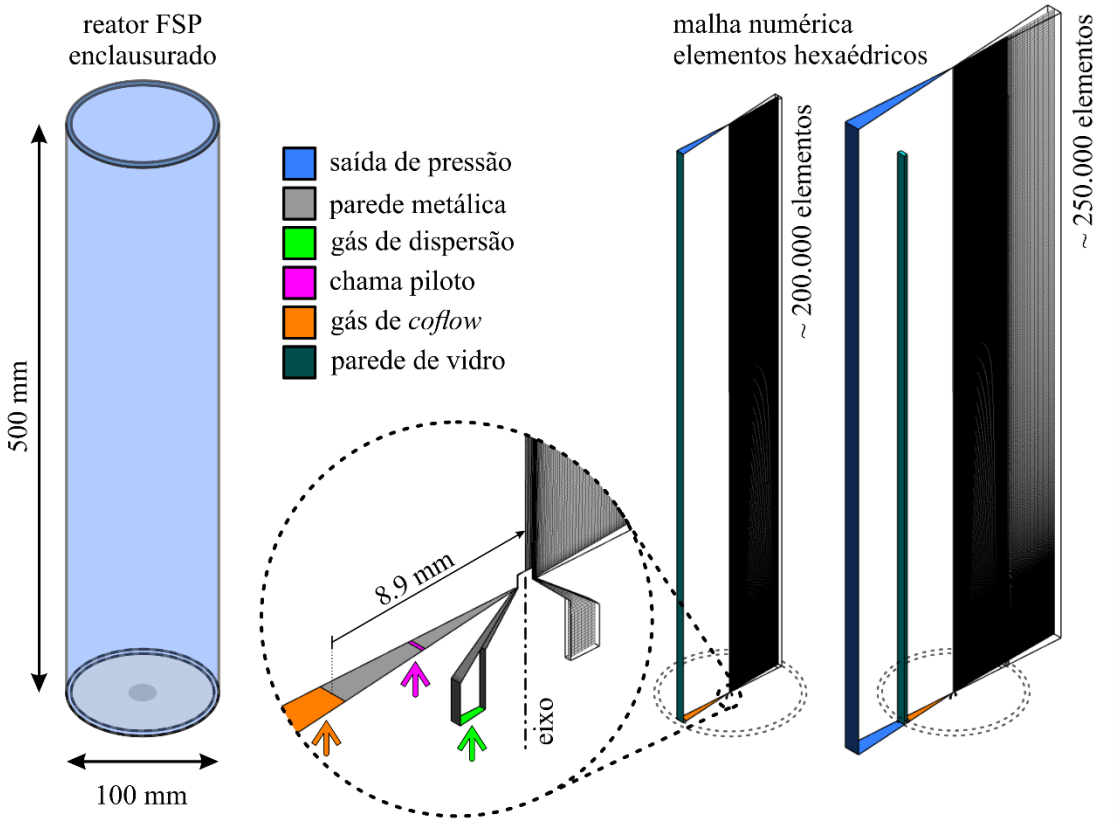
A geometria do reator foi construída diretamente no *software ICEM 14.5.7*, no qual são nomeadas as seções que definem as condições de contorno da malha numérica. No centro está o bico injetor, ao redor da chama piloto, que por sua vez encontra-se no centro de uma placa metálica que é circundada pelo prato poroso, que fornece o gás de revestimento que adentra o domínio de cálculo. O reator possui altura de 0,5 m e diâmetro interno de 0,1 m e é representado por uma malha numérica axissimétrica bidimensional.

A chama piloto, o gás de dispersão e o prato poroso são considerados como regiões de entrada de massa. As regiões da placa metálica, parede do bico injetor e a parede do reator são consideradas regiões de parede. Por fim, a saída para atmosfera é considerada como uma região aberta à atmosfera. Informações mais detalhadas sobre a geometria do reator usada para confecção da malha numérica são apresentadas na Figura 13. A vazão de xileno na injeção é de 5 mL/min, do gás de dispersão (N_2) 5 mL/min e da

chama piloto 1,5 L/min de O_2 junto a 3,2 L/min de CH_4. Por fim, a vazão de ar (gás de revestimento) utilizada foi de 40 L/min.

A malha numérica foi construída no *software ICEM 14.5.7* pelo método de blocagem e é composta exclusivamente por elementos hexaédricos. Resumidamente, as representações das malhas numéricas podem ser observadas na Figura 12 e as condições de contorno do problema estão disponíveis na Tabela 14. Separadamente, na Tabela 13 são apresentadas as condições de contorno usadas na parede do reator, uma adiabática e outra não, considerando um coeficiente convectivo[14] para estimar a perda de calor por convecção natural com o ar externo às paredes do reator.

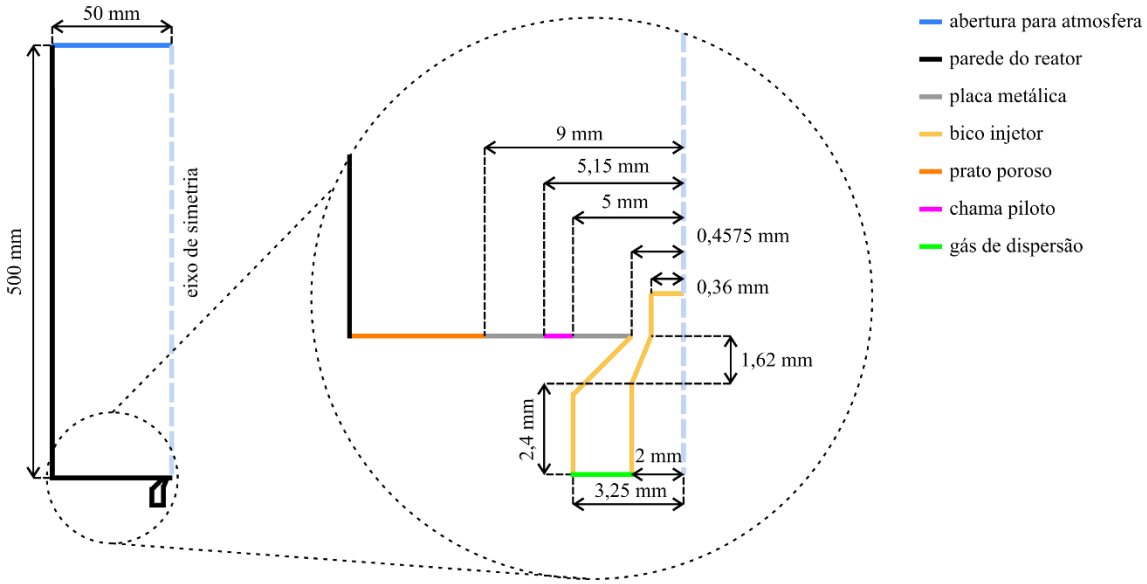
Figura 12. Geometria e malhas numéricas representando o domínio de cálculo do reator FSP.



Fonte: adaptado de Bastiani et. al (2022).

[14] O coeficiente convectivo é estimado seguindo-se a metodologia disponível em Incropera et al. (2008), Capítulo 9: Convecção Natural.

Figura 13. Informações da geometria do reator usada para confecção da malha numérica.



Fonte: adaptado de Prado (2020).

Tabela 13. Condição de contorno da parede do reator.

Condição de Contorno	Características
Parede do reator: Adiabática	Momento: *stationary wall / no-slip* Condição térmica: fluxo de calor = 0,0 Emissividade interna: 0,92 Interação com a fase discreta: reflexão
Parede do reator: Não-Adiabática	Momento: *stationary wall / no-slip* Condição térmica: mista Coeficiente convectivo: 25,0 $[W/m^2.K]$ Emissividade externa: 1,0 Temperatura de radiação externa: 300,0 K Emissividade interna: 0,92 Interação com a fase discreta: reflexão

Fonte: autoria própria (2022).

Tabela 14. Condições de contorno aplicadas à malha numérica.

Condição de Contorno	Características
Saída para atmosfera Condição tipo: *pressure-outlet*	Momento: pressão relativa: 0 Pa. Condições de *backflow* normais ao contorno: • Turbulência: Intensidade 5% e Diâmetro hidráulico de 0,1 m • Energia: Temperatura = 300,0 K. • Radiação: Emissividade interna = 1,0 • Espécies Químicas: 0,23 O_2 e 0,77 N_2 • Interação com a fase discreta: escape
Chama piloto Condição tipo: *mass-flow-inlet*	Momento: Taxa mássica constante: $8{,}6026 \cdot 10^{-5}$ kg/s Turbulência: Intensidade 10% e Diâmetro hidráulico de 0,0003 m. Energia: Temperatura = 300,0 K. Radiação: Emissividade interna = 1,0 Espécies Químicas: 0,18 CH_4 e 0,82O_2 Interação com a fase discreta: reflexão
Prato Poroso (Gás de Revestimento) Condição tipo: *mass-flow-inlet*	Momento: Taxa mássica constante: $7{,}81279 \cdot 10^{-4}$ kg/s Turbulência: Intensidade 7,3715% e Diâmetro hidráulico de 0,082 m. Energia: Temperatura = 300,0 K. Radiação: Emissividade interna = 1,0 Espécies Químicas: 0,23 O_2 e 0,77 N_2 Interação com a fase discreta: reflexão
Gás de Dispersão Condição tipo: *mass-flow-inlet*	Momento: Taxa mássica constante: $9{,}5 \cdot 10^{-5}$ kg/s Turbulência: Intensidade 5% e Diâmetro hidráulico de $1{,}95 \cdot 10^{-5}$ m. Energia: Temperatura = 300,0 K. Radiação: Emissividade interna = 1,0 Espécies Químicas: 1,0 N_2 Interação com a fase discreta: reflexão
Placa metálica, bico injetor Condição tipo: *wall*	Momento: *stationary wall / no-slip* Energia: adiabático, emissividade interna = 0,92 Interação com a fase discreta: reflexão

Fonte: autoria própria (2022).

4.2 Propriedades das Espécies Químicas

A fase gasosa é composta por todas as espécies químicas que entram no reator por meio das condições de contorno e das geradas pelas reações químicas envolvidas. As propriedades dos materiais (Tabela 16) foram retiradas do banco de dados do *ANSYS Fluent 19.2* e os dados referentes ao combustível (p-xileno) foram retirados dos livros de propriedades químicas e físicas de hidrocarbonetos de Yaws e do trabalho de Gröhn (GRÖHN et al., 2014; YAWS, 2014, 2015). A capacidade calorífica, viscosidade e condutividade térmica são calculadas como funções da temperatura na forma:

$$\gamma_j = \sum_i^n A_i T^{n-1}, \tag{4.1}$$

em que γ representa uma propriedade física qualquer da espécie j e A_i são os parâmetros de ajuste para cada material. As propriedades são definidas como - *piecewise-polynomial*, existindo a possibilidade de que a função polinomial seja representada de forma diferente em demais faixas de temperatura.

Os modelos empregados para descrição das propriedades da mistura gasosa (Tabela 15) são descritos pela Equação (3.58), com exceção dos modelos para o coeficiente de absorção e difusão mássica.

Tabela 15. Modelos utilizados no cálculo da mistura gasosa.

Variável	Modelo
Densidade	Gás Ideal
Capacidade Calórífica	Lei de Mistura
Condutividade térmica	Lei de Mistura
Viscosidade	Lei de Mistura
Difusividade Mássica	Teoria Cinética
Coeficiente de Absorção (Radiação)	WSGGM – *Weighted Sum of Grey Gases Model*

Fonte: autoria própria (2022).

Tabela 16. Propriedades físicas das espécies na fase contínua.

Propriedade [unidades]			CO_2	CH_4	H_2O	N_2	O_2
Calor Específico C_p [J.kg^{-1}K^{-1}] $C_p = \sum_i^n A_i T^{n-1}$	300 – 1000 K	A_1	429,92	403,5847	1563,077	979,043	834,8265
		A_2	1,8744	9,0573	1,6037	0,4179	0,2929
		A_3	-0,001966	-0,0144	-2,9327.10^{-3}	-1,1762.10^{-3}	-1,4956.10^{-4}
		A_4	1,2975.10^{-6}	1,5805.10^{-5}	3,2161.10^{-6}	1,6743.10^{-6}	3,4138.10^{-7}
		A_5	-3,9999.10^{-10}	-6,3430.10^{-9}	-1,1568.10^{-9}	-7,2562.10^{-10}	-2,2783.10^{-10}
	1000 – 5000 K	A_1	841,3764	872,4671	1233,234	868,6229	960,7523
		A_2	0,5932	5,3054	1,4105	0,4416	0,1594
		A_3	-2,4151.10^{-4}	-2,0082.10^{-3}	-4,0291.10^{-4}	-1,6872.10^{-4}	-3,2708
		A_4	4,5227.10^{-8}	3,5166.10^{-7}	5,5427.10^{-8}	2,9967.10^{-8}	4,6127
		A_5	-3,1531.10^{-12}	-2,3339.10^{-11}	-2,9498.10^{-12}	-2,0043.10^{-12}	-2,9528
Condutividade Térmica [W/(m.K)]			0,0145	0,0332	0,0261	0,0242	0,0246
Viscosidade [kg/m.s]			1,37.10^{-5}	1,087.10^{-5}	1,34.10^{-5}	1,663.10^{-5}	1,919.10^{-5}
Massa Molecular [kg/kmol]			44,0099	16,0430	18,0153	28,0134	31,9988
Entalpia Padrão [J/kmol]			-3,9353.10^{8}	-7,4895.10^{8}	-2,4183.10^{8}	0	0
Entropia Padrão [J/(kmol.K)]			213720,2	186040,1	188696,4	191494,8	205026,9
Comprimento Característico [A]			3,941	3,758	2,605	3,621	3,458
Parâmetro de Energia [K]			195,2	148,6	572,4	97,53	107,4

Fonte: ANSYS (2021), Yaws (2014, 2015).

Tabela 17. Propriedades do p-xileno gasoso.

Propriedade [unidades]			C_8H_{10}
Calor Específico C_p [J.kg^{-1}.K^{-1}] $C_p = \sum_i^n A_i T^{n-1}$	200 – 1500 K	A_1	-163,516
		A_2	5,3189
		A_3	2,48.10^{-3}
		A_4	1,0568.10^{-7}
		A_5	1,5583.10^{-10}
	1500– 6000 K	A_1	3388,237
Condutividade Térmica k [W.m^{-1}.K^{-1}] $k = \sum_i^n A_i T^{n-1}$	200 – 1500 K	A_1	-0,0027
		A_2	2,211.10^{-5}
		A_3	9,8647.10^{-8}
		A_4	-3,5492.10^{-11}
	1500– 6000 K	A_1	0,1326
Viscosidade μ [kg.m^{-1}.s^{-1}] $\mu = \sum_i^n A_i T^{n-1}$	200 – 1500 K	A_1	-1,3185.10^{-5}
		A_2	2,2653.10^{-8}
		A_3	1,415.10^{-12}
		A_4	-2,1971.10^{-15}
	1500– 6000 K	A_1	2,8429.10^{-5}
Massa Molecular [kg/kmol]			106,167
Entalpia Padrão [J/kmol]			2,11.10^{7}
Entropia Padrão [J/kmol.K]			0
Comprimento Característico [A]			3,831
Parâmetro de Energia [K]			78,6

Fonte: Yaws (2014, 2015).

Como o líquido precursor do reator neste caso é composto apenas por p-xileno, os parâmetros do precursor são somente os parâmetros do p-xileno

líquido puro. As propriedades do material combustível encontram-se listadas na Tabela 18. A capacidade calorífica e a pressão de saturação do material são calculadas seguindo a Equação (4.1).

Tabela 18. Propriedades físicas da fase líquida.

Propriedade [unidades]			Valor
Massa específica [kg/m³]			858,0
Calor Específico C_p [J.kg^{-1}K^{-1}] $C_p = \sum_i^n A_i T^{n-1}$	257 – 555 K	A_1	-103,94
		A_2	14,2775
		A_3	-0,036774
		A_4	3,691.10^{-5}
Pressão de Saturação P_v [Pa] $P_v = \sum_i^n A_i T^{n-1}$	257 – 555 K	A_1	2,046.10^{6}
		A_2	-26980
		A_3	135,9
		A_4	-0,3096
		A_5	2,692.10^{-4}
Massa Molar [kg/kmol]			106,167
Calor Latente [J/kg]			344000,0
Temperatura de Vaporização [K]			265,0
Temperatura de Ebulição [K]			411,51
Fração de Volatilidade [%]			100,0
Emissividade das Partículas [-]			1,0

Fonte: Gröhn (2014) e Yaws (2014, 2015).

4.2.1 Cinética Química

A cinética química considerada neste trabalho é baseada no trabalho de Gröhn et al. (2014), onde os autores simulam a produção de partículas de zircônia em um reator FSP usando xileno como combustível. As duas reações químicas consideradas são a combustão de uma etapa de xileno e metano.

$$C_8H_{10} + 10{,}5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 5H_2O \quad (4.2)$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \quad (4.3)$$

Os parâmetros das reações (4.2) e (4.3) implementados no *Fluent 19.2* encontram-se disponíveis na Tabela 19. Os parâmetros A e E são referentes ao fator pré-exponencial e a energia de ativação da reação, respectivamente.

Tabela 19. Parâmetros das reações químicas envolvidas no sistema reacional.

Reação	Espécie	Coeficiente Estequiométrico	Ordem de Reação
Combustão de p-xileno $A = 8{,}997.10^{8}\ [m^{0,75}s^{-1}.kmol^{-0,75}]$ $E = 8{,}368.10^{7}\ [J/kmol]$	C_8H_{10}	1	-0,1
	O_2	10,5	1,85
	CO_2	8	0
	H_2O	5	0
Combustão do Metano $A = 8{,}310^{5}\ [1/s]$ $E = 1{,}2552.10^{8}\ [J/kmol]$	CH_4	1	-0,3
	O_2	2	1,3
	CO_2	1	0
	H_2O	2	0

Fonte: Gröhn et al. (2014).

4.2.2 Modelagem do *Spray*

O *spray* de p-xileno utilizado na simulação é inserido no domínio de cálculo por meio de uma linha contínua de injeção definida no *Fluent 19.2*. A distribuição função de probabilidade das gotículas geradas pelo *spray* é do tipo RRSB (*Rosin-Rammler-Sperling-Bennet*) e segue a Equação (4.4):

$$f(d_p) = \exp\left(-\left(\frac{d_p}{\overline{D}}\right)^{n}\right), \tag{4.4}$$

em que $\overline{D}$ é o parâmetro de escala do modelo, representando 38,6% do peso das maiores gotículas, e n o parâmetro de espalhamento do modelo, relacionado a forma da distribuição (ANSYS, 2021). Os parâmetros da distribuição foram obtidos por Jüngst (2016) e encontram-se disponíveis na

Tabela 20. A vazão mássica de injeção de p-xileno no bico injetor é de $7{,}15.10^{-5}$ kg/s (5 mL/min).

Tabela 20. Parâmetros do spray de p-xileno.

Parâmetro [unidades]	Valor
Temperatura [K]	300,0
Velocidade [m/s]	1,0
Número de Diâmetros [-]	50
Diâmetro Mínimo [m]	$7{,}19.10^{-6}$
Diâmetro Máximo [m]	$3{,}6.10^{-5}$
Diâmetro Médio [m]	1.10^{-5}
Fator de Espalhamento [-]	1,5

Fonte: Jüngst (2016).

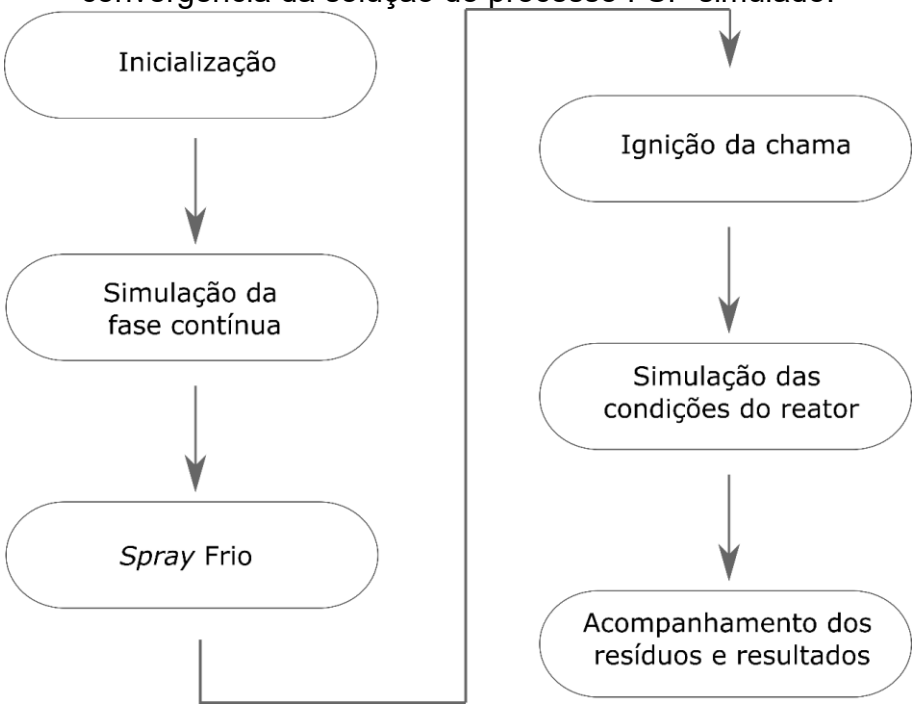
4.3 Etapas para simulação da chama

A fim de simular a chama turbulenta do reator FSP, devem ser seguidas algumas etapas para garantir a convergência do solver.

- Etapa 1: Inicialização. Primeiramente é feita a inicialização das variáveis usando o método *Hybrid Initialization* para gerar os campos iniciais das variáveis a partir das condições de contorno. Após a inicialização, o reator é preenchido com ar atmosférico ($0{,}23\ kgO_2/kg$ e $0{,}77\ kgN_2/kg$).
- Etapa 2: Simulação da fase contínua. Nesta etapa, o modelo de interação com a fase dispersa encontra-se desligado e só o gás é simulado dentro do domínio de cálculo.
- Etapa 3: *Spray* frio. Depois de obtida uma solução inicial para a fase gasosa, a interação com a fase dispersa é ativada e é realizado o cálculo do *spray* frio.
- Etapa 4: Ignição da chama. A chama piloto tem sua condição térmica alterada para 3000 K e o modelo de cinética reacional é ativado. Nesta etapa estas condições são mantidas até que sejam formadas regiões de altas temperaturas (~2000 K) próximas ao eixo de simetria do reator.

- Etapa 5: Simulação completa das condições do reator. Nesta etapa a condição térmica da chama piloto é retornada para 300 K e numerosas iterações são realizadas até que os perfis de temperatura estabilizem (são acompanhadas as temperaturas em diferentes alturas da chama).
- Etapa 6: Acompanhamento dos resíduos e perfil de temperatura. Após a estabilização do perfil de temperatura em diferentes alturas da chama e de uma redução significativa nos resíduos, considera-se que a solução convergiu.

Figura 14. Fluxograma das etapas a serem seguidas para garantir a convergência da solução do processo FSP simulado.



Fonte: autoria própria (2022).

4.4 Simulação da fase sólida

A implementação do modelo de duas etapas já está disponível dentro do *ANSYS Fluent 19.2*. Desta maneira, a simulação da formação de negro de fumo no reator é selecionada na aba de modelos do *software* e rapidamente implementada.

Para implementar o modelo de formação de negro de fumo de Boulanger et al. (2007), descrito na seção de modelagem matemática, é necessário criar funções definidas pelo usuário. As UDFs são funções compiladas em

linguagem C que podem ser utilizadas para que o *software* resolva equações de transporte adicionais para escalares definidos pelo usuário.

Como definido na seção de revisão, o *ANSYS Fluent 19.2* possui uma maneira específica de considerar escalares definidos pelo usuário, seguindo a Equação (2.20). No código, devem ser definidos os termos fontes dos escalares e suas difusividades. Adicionalmente, podem ser definidas rotinas computacionais para executar cálculos, inicialização de variáveis e armazenamento de valores em memórias definidas pelo usuário (ANSYS, 2021). Os detalhes sobre a funções do *Fluent* utilizadas na UDF são apresentados no Apêndice I.

Uma das vantagens do modelo de três equações é a habilidade de se obter o perfil de diâmetro médio das partículas de negro de fumo ao longo do reator. Com a concentração numérica de partículas e a fração mássica de negro de fumo calculada no domínio computacional, é possível calcular os valores de diâmetro médio das partículas em cada ponto do domínio computacional. Uma memória definida pelo usuário é utilizada para armazenar o valor do diâmetro dentro das células computacionais, definido pela Equação (4.5):

$$d_p = \left(\frac{6}{\pi}\frac{Y_s \rho}{\rho_s N}\right)^{\frac{1}{3}}, \tag{4.5}$$

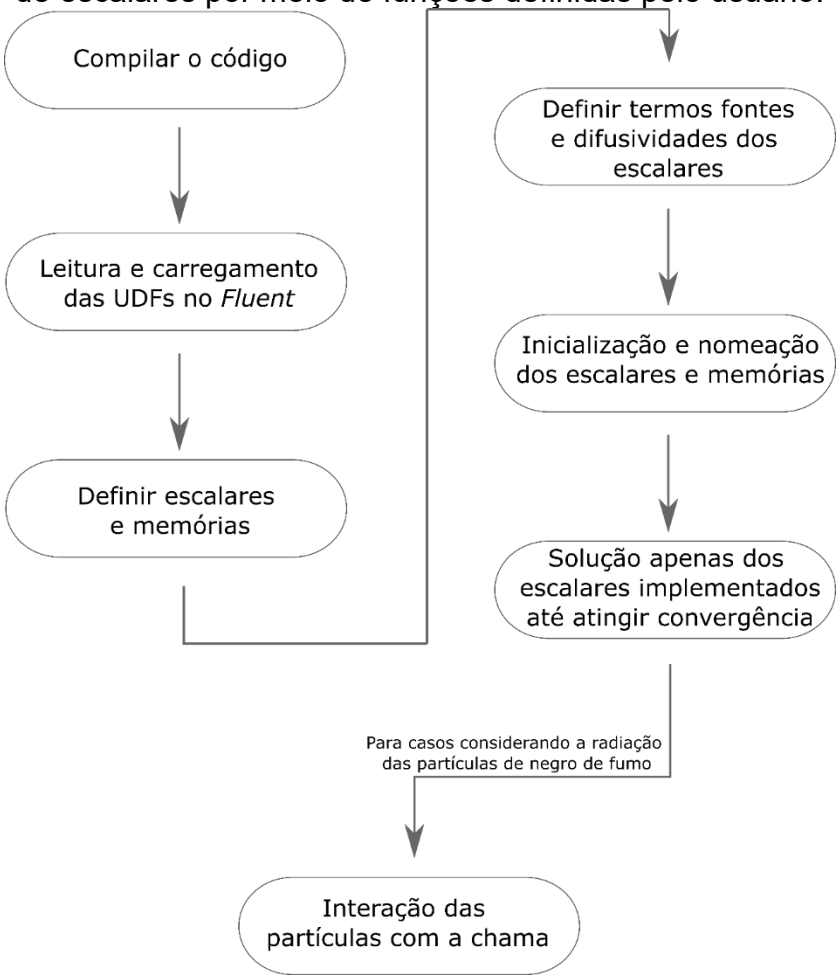
em que ρ_s é a massa específica do negro de fumo (kg/m^3), Y_s sua fração mássica, ρ a massa específica da célula computacional (kg/m^3) e N a concentração de partículas $(partículas/m^3)$. As partículas são consideradas como esferas perfeitas para possibilitar o cálculo de seu diâmetro.

4.4.1 Etapas para simulação dos escalares de negro de fumo e UDFs

Após obter uma solução para a chama do reator FSP, são implementados os modelos de formação de negro de fumo. Para o modelo de três equações, o procedimento é dividido em etapas:

- Etapa 1: compilar o arquivo “.c” dentro do *software*. Inicialmente o *Fluent* irá ler e compilar o arquivo, indicando se existem erros de sintaxe no código.
- Etapa 2: carregar a biblioteca gerada pelo *Fluent* após compilação das rotinas.
- Etapa 3: definir os escalares e memórias. Na aba “*User-Defined*” do *software* é necessário informar quantos escalares e quantas memórias devem ser inicializadas.
- Etapa 4: definir termos fontes e difusividades dos escalares. Nesta etapa os termos fontes de cada escalar definido são inseridos na aba *cell zone conditions*. Assim como sua difusividade é definida na fase contínua.
- Etapa 5: inicializar os escalares, memórias e função *Names*. Todos os escalares e memórias são inicializados com o valor zero. A função definida como “*Names*” permite que o usuário nomeie os escalares e as memórias utilizadas, facilitando a visualização dos resultados posteriores.
- Etapa 6: simular numericamente os escalares implementados. Nesta etapa apenas as equações dos escalares são ativadas até que seja atingida convergência (estabilização dos resíduos e do perfil das variáveis em estudo).
- Etapa 7: simular a chama (ativando todas as equações) para estudar o impacto do modelo de radiação das nanopartículas na chama (esta etapa é realizada apenas nos casos que consideram a radiação das partículas).

Figura 15. Fluxograma das etapas necessárias para implementação e solução de escalares por meio de funções definidas pelo usuário.



Fonte: autoria própria (2022).

4.5 Métodos de solução e condições gerais do problema

A geometria do reator e a malha numérica são representadas por condições de axissimetria. As condições gerais do problema são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21. Condições gerais do problema.

Solver	*Pressure-based Coupled Algorithm*
Espaço 2D	Axissimétrico
Gravidade	9,81 m/s^2
Condição Temporal	Estado Estacionário

Fonte: autoria própria (2022).

O *ANSYS Fluent* permite ao usuário selecionar diferentes métodos de solução para as equações de transporte discretas no domínio de cálculo. Os métodos utilizados são apresentados na Tabela 22. Além dos métodos de solução, é possível modificar os fatores de relaxação das equações. A introdução de um fator multiplicador de relaxação permite ao usuário controlar a taxa de mudança da variável no processo iterativo de solução. Altas taxas de mudança podem ocasionar divergência da solução final do problema; então, geralmente se trabalha com fatores de relaxação menores que a unidade em trabalhos de CFD (ANSYS, 2013; MOUKALLED; MANGANI; DARWISH, 2016). Os fatores usados encontram-se disponíveis na Tabela 22, junto aos métodos de solução.

Tabela 22. Métodos de solução das equações resolvidas.

Equação	Método de Solução / Relaxação
Pressão	*Standard* / 0,75
Momento	*Upwind* de segunda ordem / 0,75
Densidade	*Upwind* de segunda ordem / 1,00
Energia Cinética Turbulenta (k)	*Upwind* de segunda ordem / 0,80
Taxa de Dissipação Específica (ω)	*Upwind* de segunda ordem / 0,80
Espécies Químicas	*Upwind* de segunda ordem / 1,00
Energia	*Upwind* de segunda ordem / 1,00
Concentração Normalizada de Núcleos	*Upwind* de segunda ordem / 0,90
Fração Mássica de Negro de Fumo	*Upwind* de segunda ordem / 0,90
Concentração Normalizada de Partículas	*Upwind* de segunda ordem / 0,90

Fonte: autoria própria (2022)

4.6 Índice de convergência de malha

Na área de fluidodinâmica computacional, o estudo do erro numérico associado aos cálculos é de suma importância como maneira de aumentar a precisão das simulações. Roache (1994) propõe um método baseado na extrapolação de Richardson, chamado de índice de convergência de malha.

Em seu trabalho, o autor explica que o método GCI (*Grid Convergence Index*) foi desenvolvido visando encontrar um método "universal" para indicar o nível de refinamento e erro agregado de discretização das malhas. Trabalhos anteriores (décadas de 80 e 90) analisavam estudos de CFD de maneira confusa e inconsistente, levando o leitor a interpretações errôneas e não aplicáveis em numerosas situações.

Para estimar o erro numérico associado a malha utilizada, o método GCI proposto é utilizado. Este método estima o quão distante a variável selecionada está de uma malha extrapolada, com maior nível de refinamento. Para quantificação da incerteza numérica pelo método GCI, são definidas três malhas de níveis de refinamento diferentes: malha refinada, malha intermediária e malha grosseira, de forma que o número de elementos computacionais da malha fina é o maior entre os três.

A razão de refino entre as malhas é definida pela expressão (4.6).

$$r_{ij} = \left(\frac{N_j}{N_i}\right)^{\frac{1}{D_n}}, \tag{4.6}$$

tal que N_j representa o número de elementos da malha numérica j e N_i o número de elementos da malha seguinte, em que $i = j + 1$ e D_n é o número de dimensões das malhas estudadas. Segundo Celik et al. (2008), a razão de refino entre as malhas deve ser maior que o valor de 1,30, baseado em constatações empíricas. A ordem aparente p é definida pelas equações a seguir.

$$p = \frac{1}{\ln(r_{21})} \left| \ln \left| \frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{21}} \right| + q(p) \right| \tag{4.7}$$

$$q(p) = \ln\left(\frac{r_{21}^{p} - s}{r_{32}^{p} - s}\right) \tag{4.8}$$

$$s = 1 \cdot sign\left(\frac{\varepsilon_{32}}{\varepsilon_{21}}\right), \tag{4.9}$$

em que $\varepsilon_{ij} = \phi_i - \phi_j$ e ϕ_n é o valor da variável global calculada na malha n. Deste modo, os valores extrapolados para a variável ϕ_n são obtidos por:

$$\phi_{ext}^{ij} = \frac{r_{ij}^{p}\phi_j - \phi_i}{r_{ij}^{p} - 1}, \tag{4.10}$$

em que ϕ_{ext}^{ij} representa a variável extrapolada calculada. O erro relativo e o erro extrapolado aproximados são definidos, respectivamente, por:

$$e_a^{ij} = \left|\frac{\phi_1 - \phi_2}{\phi_1}\right| \tag{4.11}$$

$$e_{ext}^{ij} = \left|\frac{\phi_{ext}^{ji} - \phi_1}{\phi_{ext}^{ji}}\right| \tag{4.12}$$

Por fim, o índice GCI, com uma margem de 25% de confiança, pode ser calculado pela expressão (4.13).

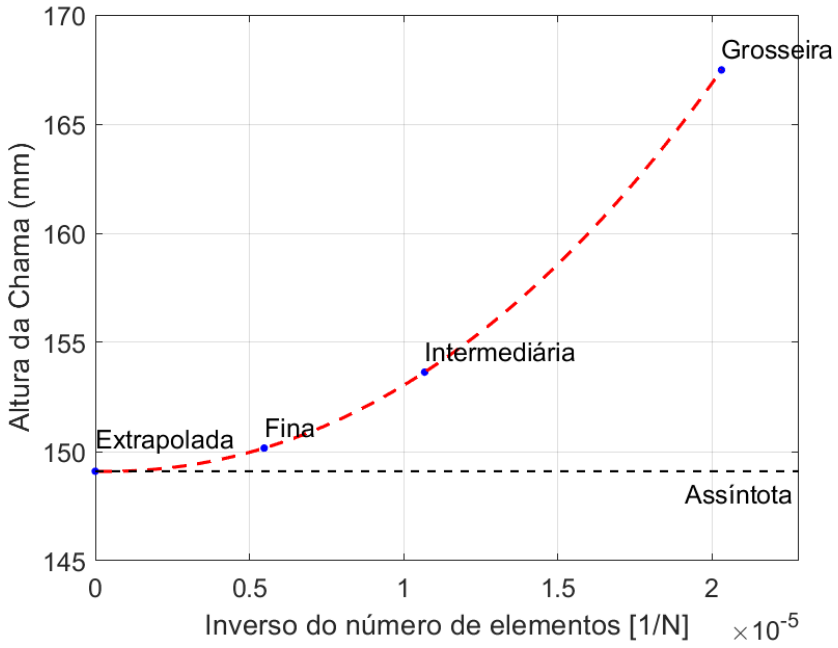
$$GCI = \frac{1{,}25e_{21}^{a}}{r_{21}^{p} - 1} \tag{4.13}$$

As informações da quantidade de elementos das três malhas numéricas, assim como as razões de refinamento são encontradas na Tabela 23. A variável global (ϕ_n) escolhida para análise GCI, foi a altura de chama, definida como sendo a maior altura em que é atingida a temperatura de 2000 K na linha central do reator FSP.

Na Figura 16 são apresentados os resultados calculados pelo método para a variável global definida. É possível observar que a altura de chama calculada pela malha fina é relativamente próxima do valor extrapolado. Os resultados de alturas calculadas para as três malhas, junto ao valor extrapolado, estão disponíveis também na Tabela 23. De acordo com o

método, o GCI é de apenas 0,8838% e a ordem aparente do erro tem valor de 4,352. Estes resultados indicam que o nível de refino de malha fina é adequado para as simulações realizadas neste trabalho.

Figura 16. Cálculo do índice GCI para a variável global: altura da chama.



Fonte: autoria própria (2022).

Tabela 23. Malhas utilizadas para o cálculo do índice de convergência de malha.

Malha	Grosseira	Intermediária	Fina
Número de elementos (N)	49218	93573	182488
Razão de refino (r_{ij})	1,3788	1,3965	-
Altura de chama calculada [mm]	167,480	153,640	150,160
Extrapolação [mm]			149,098
Ordem aparente de erro (p)			4,352
GCI			0,8838%

Fonte: autoria própria (2022).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos ao longo deste trabalho, que são analisados e discutidos considerando as questões de pesquisa levantadas nesta pesquisa. Primeiramente são discutidos os perfis de temperatura obtidos nas simulações, observando as diferenças da condição de parede adiabática (reator isolado) e não-adiabática. Da mesma maneira, são comparados os perfis de temperatura da malha regular e da malha estendida, que simula ar atmosférico externo ao reator.

Mais adiante, são discutidos os resultados referentes a formação de negro de fumo baseados nos dois modelos descritos na seção de modelagem matemática e metodologia. Por fim, o efeito da radiação das nanopartículas é avaliado, verificando como a temperatura e a fração mássica são afetadas pela desconsideração do efeito radioativo das partículas formadas no reator FSP.

5.1 Análise das diferentes condições de parede estudadas

Na Figura 17 são apresentados os perfis de temperatura calculados na linha central do reator para o caso adiabático e não adiabático[15], assim como seus mapas de calor. O reator com a parede isolada mantém sua temperatura mais alta em relação ao reator de parede não-adiabática. A perda de calor para o ambiente externo é considerável e as diferenças de temperatura no topo do reator chegam à 475 K.

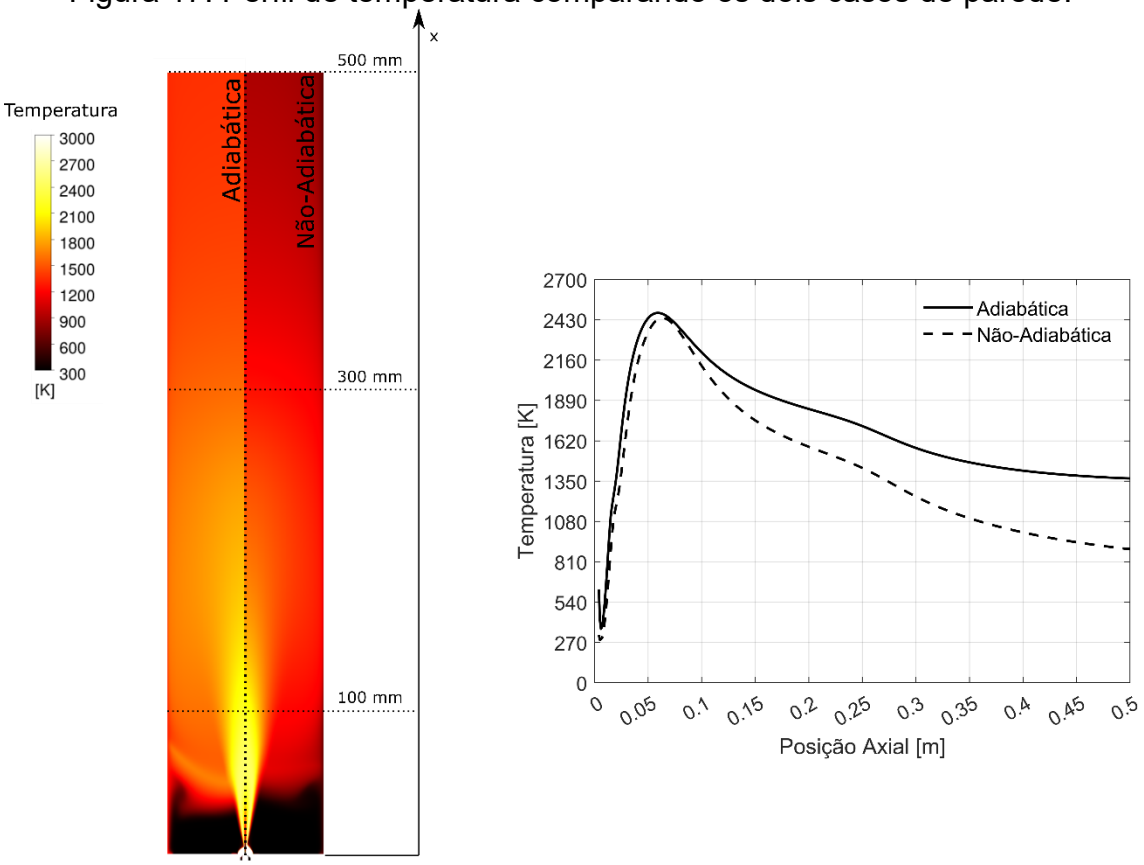
Uma análise dos contornos de temperatura para os dois casos é apresentada na mesma figura, onde é possível observar como a temperatura é afetada pela condição de parede do reator nas direções axial e radial. A condição de parede adiabática faz com que as regiões acima da chama se mantenham a temperaturas em torno de 1500 K, enquanto no reator não-adiabático a temperatura é consideravelmente mais baixa em alturas maiores que 100 mm em relação ao bico da chama. Os picos de temperatura

[15] Primeiramente são apresentados os resultados das chamas simuladas usando p-xileno como combustível sem formação de negro de fumo. Mais adiante são apresentados os resultados de temperatura quando a interação das partículas de negro de fumo é ativada no modelo, afetando a temperatura do reator.

acontecem em regiões próximas para os dois casos (entre 50 mm e 100 mm de altura) e atingem valores em torno de 2500 K.

Embora os resultados apontem grande influência do isolamento na temperatura do reator, o perfil de temperatura da chama permaneceu aproximadamente o mesmo, indicando que as condições de combustão não foram afetadas.

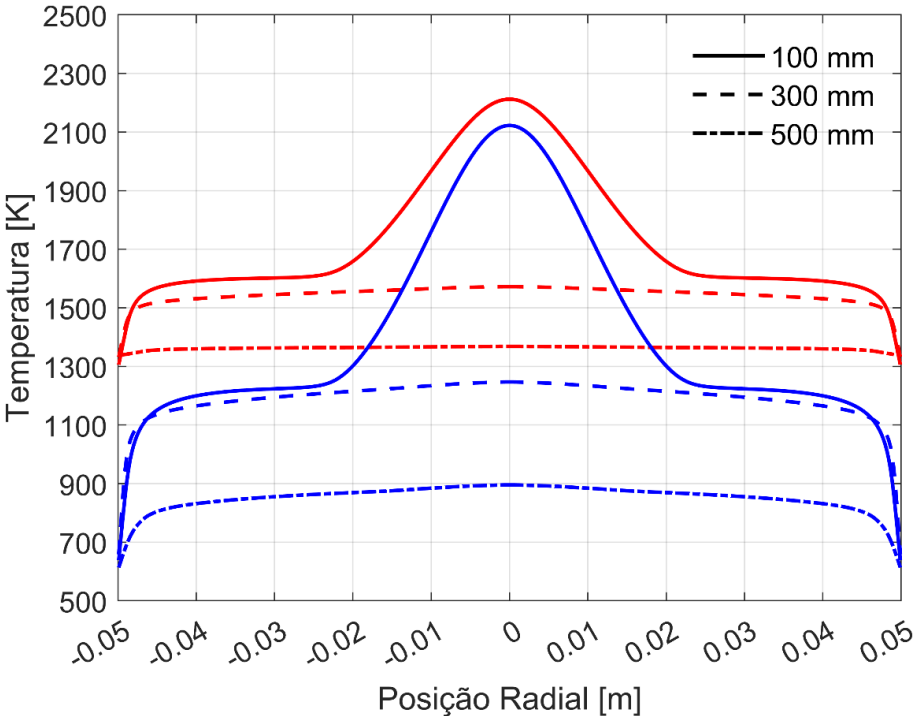
Figura 17. Perfil de temperatura comparando os dois casos de parede.



Fonte: autoria própria (2022).

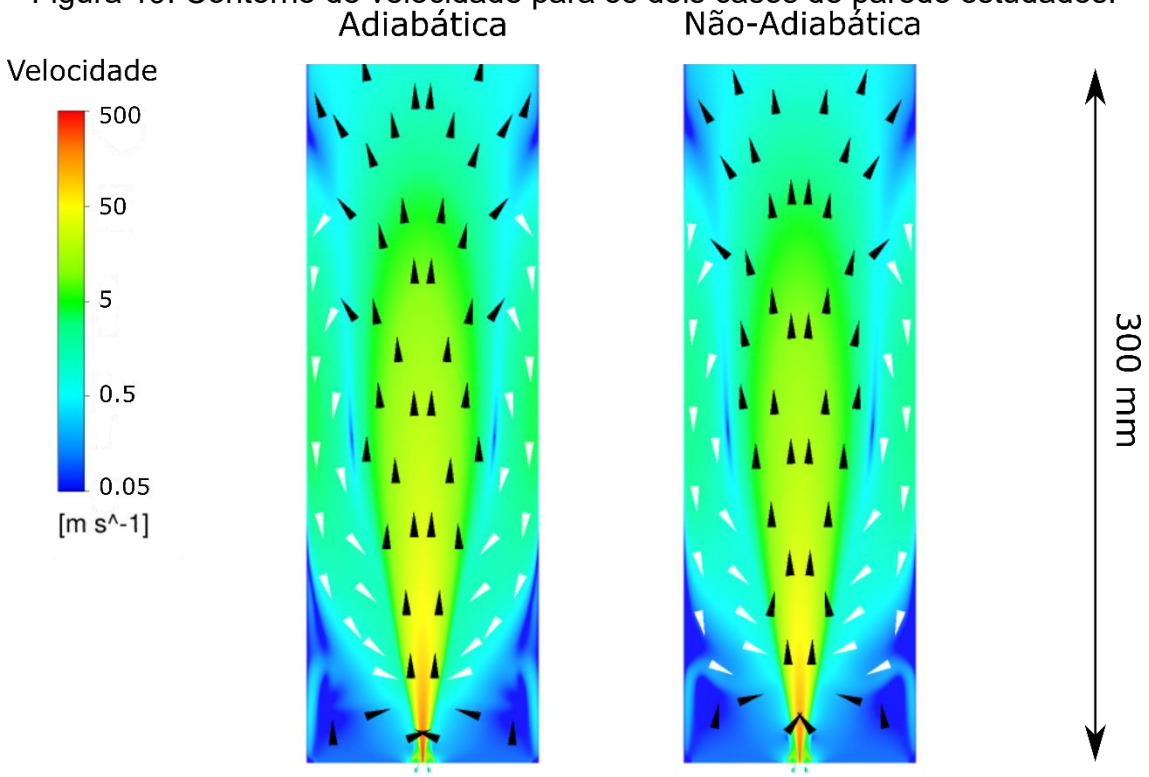
O perfil de temperatura na coordenada radial do reator cilíndrico (Figura 18), é apresentado para as alturas de 100, 300 e 500 mm acima do bico injetor. As alturas estão indicadas no contorno apresentado na Figura 17. Como mencionado anteriormente, o pico de temperatura é atingido na região central do reator onde as reações de combustão ocorrem, liberando grandes quantidades de energia. Existe uma diferença de temperatura considerável nas paredes entre os dois casos, resultado da imposição de fluxo zero de calor na parede.

Figura 18. Perfil de temperatura na coordenada radial do reator para diferentes alturas de chama. Em vermelho: parede adiabática. Em azul: parede não-adiabática.



Fonte: autoria própria (2022).

Figura 19. Contorno de velocidade para os dois casos de parede estudados.



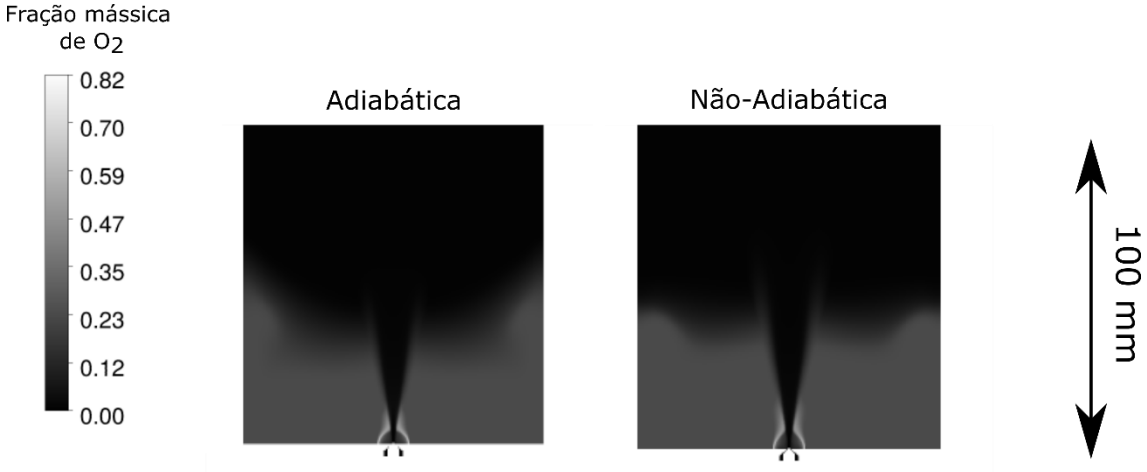
Fonte: autoria própria (2022).

Na Figura 19, são apresentados os contornos de velocidade para os casos em estudo. Para fins de identificação, as setas em preto representam velocidades positivas e setas em branco velocidades negativas. Em ambientes próximos à chama, são geradas regiões de recirculação do gás para os dois casos.

Na Figura 20 é apresentado o mapa de fração mássica de oxigênio no início do reator para os dois casos estudados. Nos mapas de fração mássica é possível observar que para o caso de parede adiabática, a temperatura do reator é naturalmente maior na direção radial, consumindo uma maior quantidade de oxigênio nas reações de combustão. Para o outro caso, existe uma diferença sutil na quantidade de oxigênio disponível nesta região da chama. Contudo, em regiões acima de 50 mm do bico injetor, para os dois casos, praticamente todo o oxigênio é consumido pelas reações de combustão.

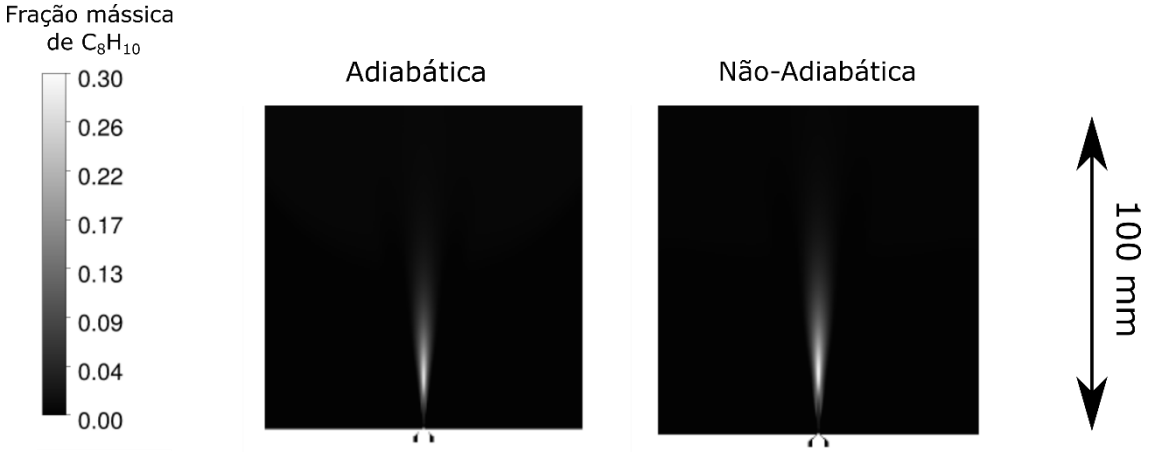
Em seguida, são apresentados os resultados obtidos para a fração mássica de p-xileno. Analisando a Figura 21, é perceptível que as frações mássicas atingem valores próximos. Entretanto, para o caso de parede não adiabática, o combustível não é totalmente consumido, possuindo valores levemente maiores. As diferenças de temperatura observadas entre os reatores contribuem para que a fração mássica de combustível seja levemente maior neste caso. Este resultado pode ser observado na Figura 22, que representa a tendência da fração mássica de p-xileno na linha central do reator.

Figura 20. Fração mássica de oxigênio na região inicial do reator para os dois casos estudados.



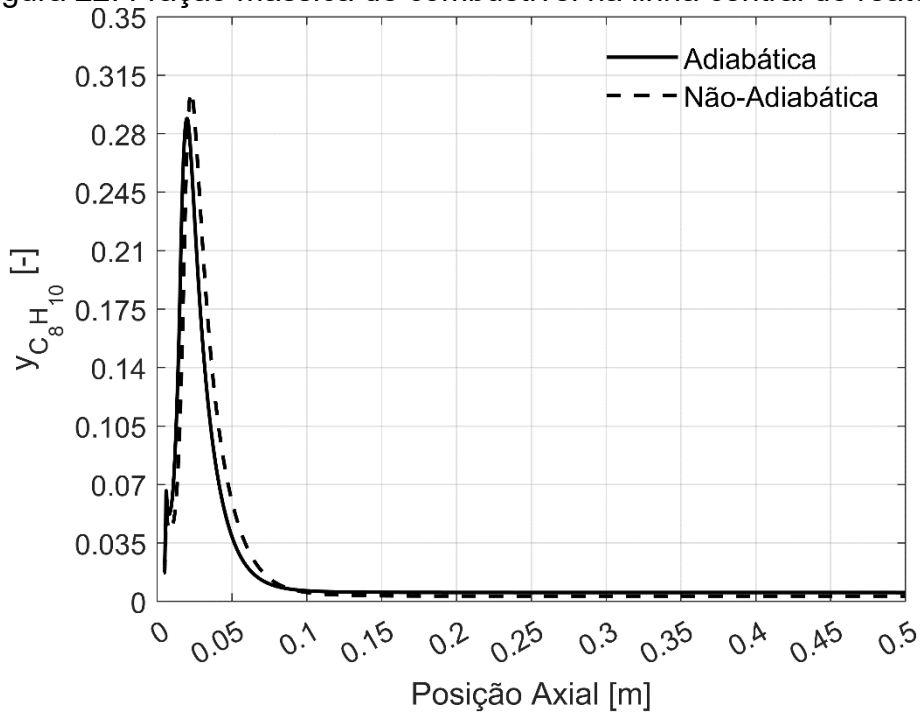
Fonte: autoria própria (2022).

Figura 21. Fração mássica de p-xileno na região inicial do reator para os dois casos estudados.



Fonte: autoria própria (2022).

Figura 22. Fração mássica de combustível na linha central do reator.



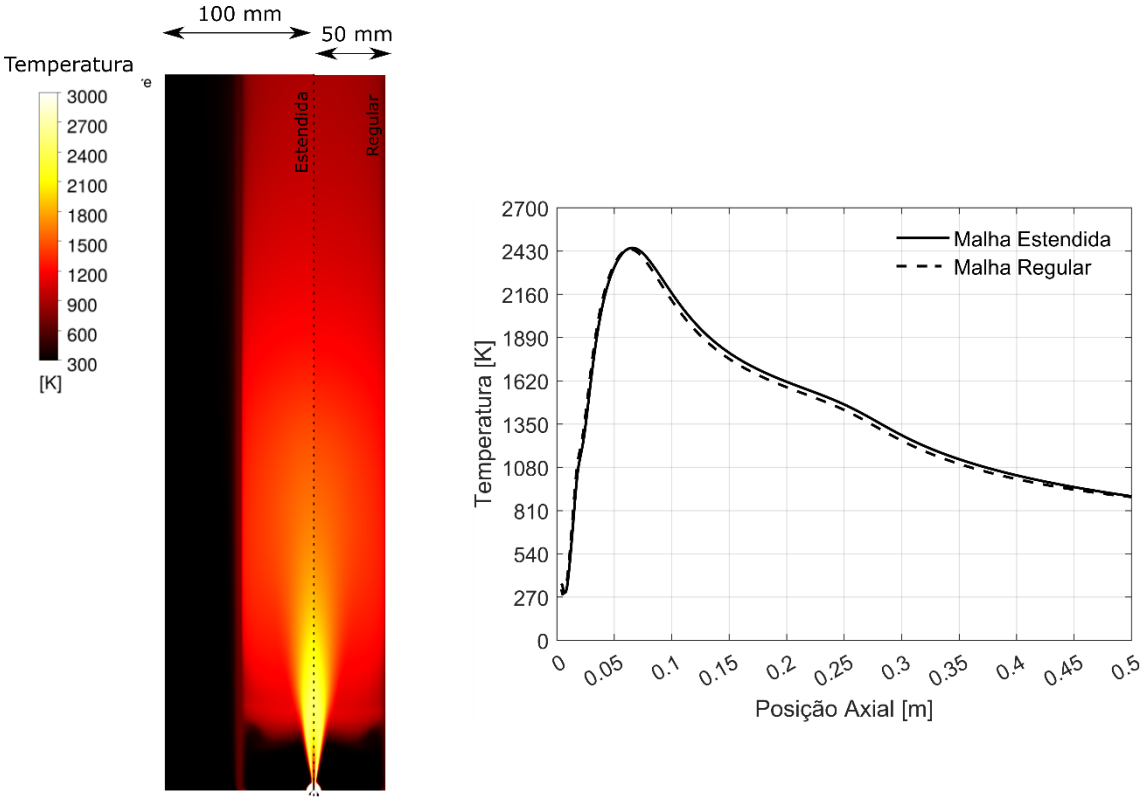
Fonte: autoria própria (2022).

Por fim, na Figura 23 são apresentados os perfis de temperatura do reator para a malha regular usada neste trabalho e para a malha estendida. Uma breve análise do perfil de temperaturas nos leva a concluir que a estimativa do coeficiente convectivo assumido para a malha regular fornece uma aproximação satisfatória. O comportamento da temperatura é similar para os dois casos, possuindo leves desvios positivos na simulação em malha

estendida. Os contornos de temperatura são apresentados na mesma figura, indicando que qualitativamente o resultado é similar.

Uma estimativa razoável do coeficiente convectivo do reator FSP (envolto por ar atmosférico) permite que resultados adequados sejam obtidos em uma malha numérica com menor número de elementos, reduzindo tempo e custo computacional de simulação.

Figura 23. Perfil de temperatura na linha central e contorno comparativo para as duas malhas estudadas.



Fonte: autoria própria (2022).

5.2 Formação de Negro de Fumo no reator

Para descrever matematicamente a formação de negro de fumo dentro do domínio de cálculo, o modelo de duas etapas e o modelo de três equações proposto por Boulanger et al. (2007), adaptado para o processo FSP, foram utilizados. Primeiramente são apresentados os resultados referentes a concentração de núcleos radicais dentro do reator, seguida da análise dos termos da equação. Em seguida, são analisados os perfis de fração mássica e os termos considerados em sua equação. Para o modelo de três equações,

são adicionalmente discutidos os resultados de concentração numérica de partículas e diâmetro calculado.

5.2.1 Modelo de duas etapas

O modelo de duas etapas propõe uma descrição da formação do material baseado em duas equações: uma para a formação de núcleos radicais e outra para a fração mássica de negro de fumo. O termo fonte da equação de transporte de núcleos radicais leva em conta os mecanismos de formação e oxidação das partículas. Na Figura 24 é possível observar o perfil de concentração de núcleos no eixo de simetria do reator para as duas condições de parede estudadas.

Pelo fato de a temperatura ser maior no domínio do reator isolado, a concentração de núcleos radicais é maior, o que acarreta uma produção mais elevada de partículas de negro de fumo. Para o reator de parede não adiabática, a Figura 24 aponta um pico de concentração de núcleos em regiões abaixo de 50 mm de altura do bico injetor. Tal fato acontece porque existe uma região de recirculação mais intensa, resultando no transporte dos núcleos das regiões periféricas para o centro da chama. O mecanismo de ramificação, na linha central, é então acionado produzindo uma concentração considerável de núcleos que é rapidamente destruída pelo termo de oxidação. Ao longo do reator não-isolado, a concentração de núcleos é em torno de 200 vezes menor em relação ao caso em que a parede é isolada. Tal fato se reflete na fração mássica de negro de fumo formada, discutida mais adiante.

Na Figura 26 são apresentados os resultados na linha central do reator para os termos da equação da formação de núcleos indicados na Equação (5.1). O crescimento da concentração de núcleos está conectado, principalmente, aos termos de nucleação e ramificação. No modelo de duas etapas, o mecanismo de ramificação é limitado pela nucleação, sendo considerado apenas quando a taxa de nucleação atinge valores maiores que $1 \cdot 10^5$partículas/(kg.s)[16]. Uma breve comparação entre os dois casos com

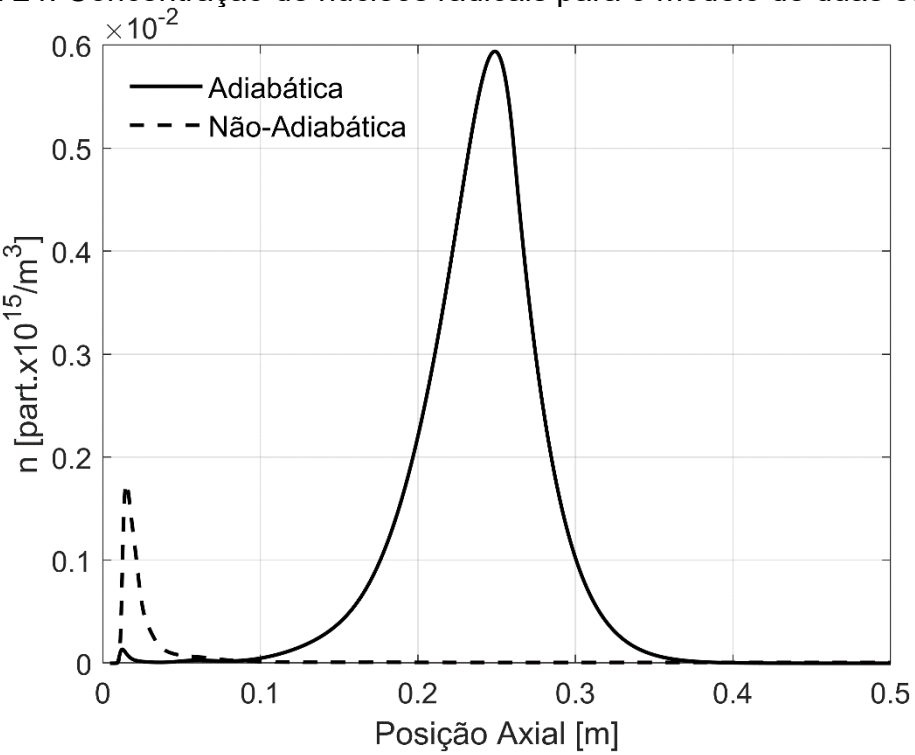
[16] Como o valor de concentração de núcleos radicais é normalizado, sua unidade é dada em part.10^{15}/(kg·s). O limite para a taxa de nucleação nestas unidades é de $1 \cdot 10^{-10}$ x part.10^{15}/(kg·s), desta forma o valor limite definido deste parâmetro é $1 \cdot 10^5$ part./(kg·s).

parede isolada ou não, mostra que a concentração de partículas cresce rapidamente para o reator isolado. Tal fato sugere que as altas temperaturas produzem taxas de nucleação e ramificação significativamente maiores, resultando em um rápido crescimento do número de núcleos no reator. Na Figura 26 a) é apresentado o comportamento da taxa de nucleação na linha central do reator, a qual observa-se ser extremamente similar com o perfil de temperatura para os dois casos estudados neste item.

Os contornos para a taxa de nucleação, apenas acima do limite especificado de 1.10^5 partículas/(kg.s), são apresentados na Figura 25. O reator de parede adiabática possui valores acima do limite de 1.10^5partículas/(kg.s) até a altura de 260 mm do bico injetor. A partir desta altura, a chama atinge temperaturas inferiores à 1700 K que, somadas às baixas concentrações de combustível, não são suficientes para gerar uma taxa de nucleação significativa. Assim, a taxa de ramificação é tomada como zero além desta região. No caso da chama com parede não-adiabática, esta taxa de nucleação limite só alcança 160 mm de altura, gerando um menor número de núcleos radicais. É interessante notar que a nucleação que ocorre na seção transversal do reator contribui fortemente para a formação de núcleos ainda que as temperaturas na linha central do reator sejam similares até 100 mm do bico injetor para os dois casos.

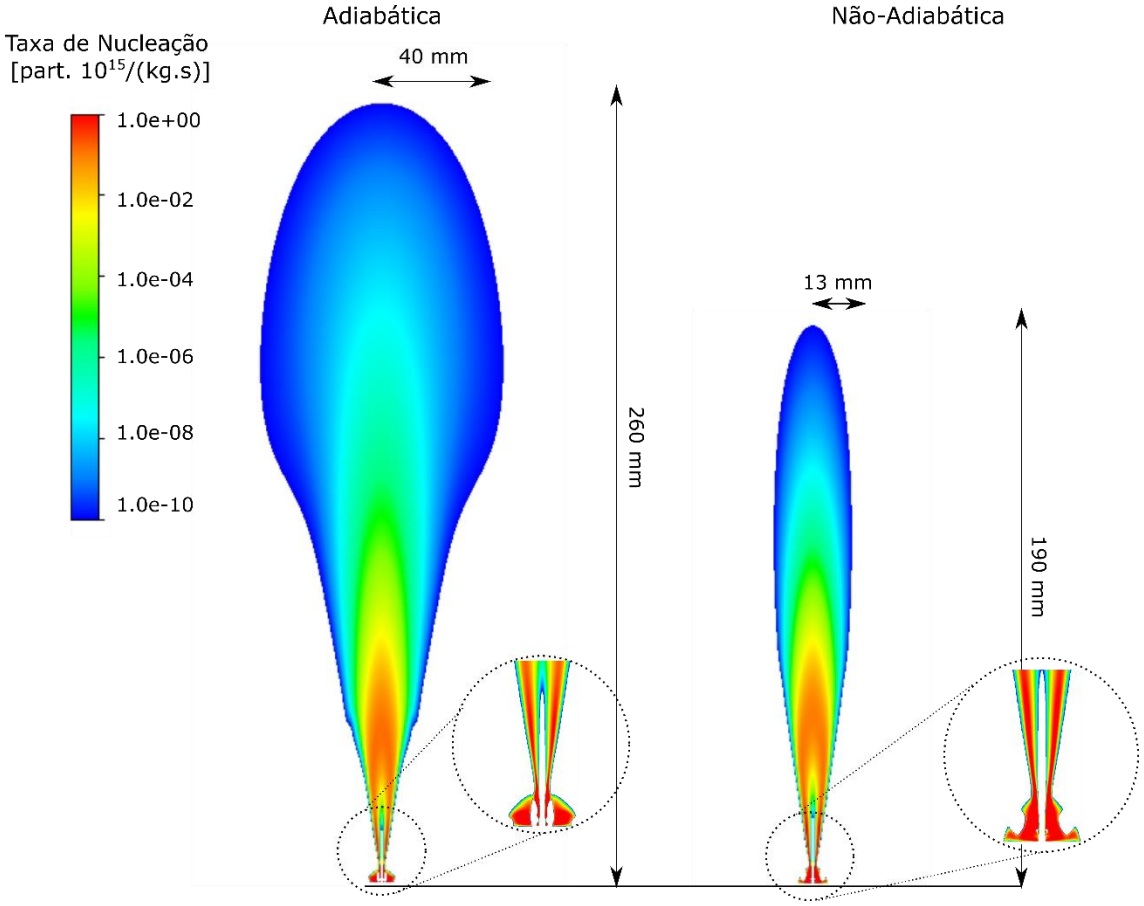
Ainda na Figura 26 são apresentados os gráficos para os termos de terminação, oxidação e a taxa total da formação de núcleos radicais. A terminação de partículas é proporcional à concentração de núcleos, assim como a ramificação, portanto, apresentam comportamentos similares. As taxas de oxidação são próximas em regiões mais acima do bico injetor para os dois casos. A fração mássica de oxigênio é considerável apenas no início do reator, antes de ser quase consumido por completo pelas reações de combustão, tornando a oxidação desprezível em relação aos outros termos. Como nesta região a concentração e geração de partículas é mínima, as breves taxas iniciais do termo de oxidação foram omitidas. Por fim, a taxa total engloba todos os termos discutidos anteriormente, representando a formação e destruição de núcleos ao longo do reator FSP.

Figura 24. Concentração de núcleos radicais para o modelo de duas etapas.



Fonte: autoria própria (2022).

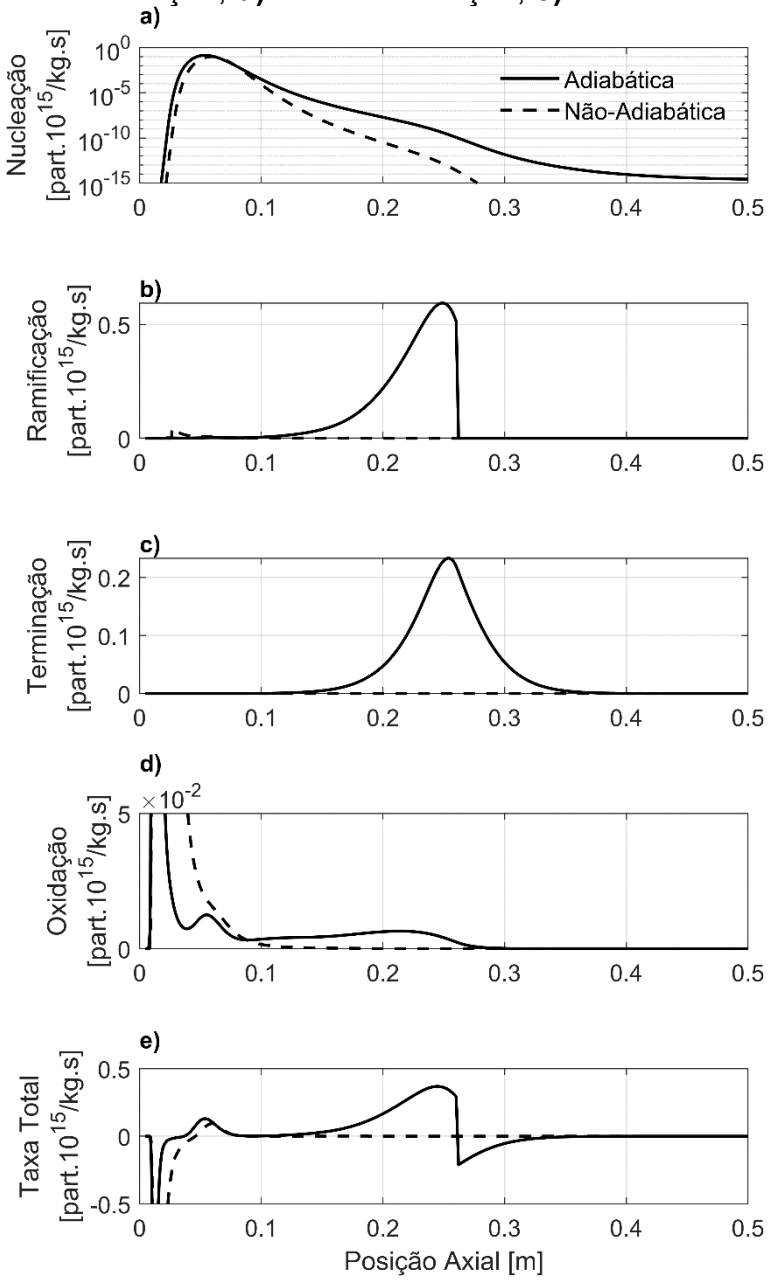
Figura 25. Contornos a partir do valor mínimo de nucleação considerado pelo modelo.



Fonte: autoria própria (2022).

$$S_n^* = \underbrace{a_0^* c_{fuel} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}_{\text{Nucleação}} + \underbrace{(f-g)c_{nuc}^*}_{\text{Ramificação}} \underbrace{- g_0 c_{nuc}^* N_{soot}}_{\text{Terminação}} \underbrace{- S_{comb,soot} \frac{n^*}{Y_{soot}}}_{\text{Oxidação}} \quad (5.1)$$

Figura 26. Análise dos termos da equação de nucleação do modelo de duas etapas. **a)** taxa de nucleação; **b)** taxa de ramificação de núcleos; **c)** taxa de terminação; **d)** taxa de oxidação; **e)** taxa total.



Fonte: autoria própria (2022).

Na Figura 27 é apresentado o perfil de fração mássica de negro de fumo estimado pelo modelo de duas etapas na linha central do reator FSP.

Analogamente aos perfis discutidos para a concentração de núcleos radicais, a formação de negro de fumo é muito inferior no reator de parede não-adiabática. A análise matemática da taxa de formação de negro de fumo (Equação (5.2)) permite concluir que sua formação é diretamente proporcional a concentração de núcleos radicais. Portanto, o efeito anterior de nucleação de partículas (aliado às diferenças de temperatura) reflete na formação de negro de fumo pelo mecanismo de ramificação.

Na Figura 28 são analisados os termos responsáveis pela geração e sumidouro de negro de fumo dentro do reator. Em alturas onde a taxa de nucleação de partículas deixa de ser significativa e a concentração de núcleos radicais começa a decrescer, a fração mássica de negro de fumo mantém um valor praticamente constante até o final do reator. A taxa de formação é proporcional a concentração de núcleos, crescendo e decrescendo nas mesmas regiões do reator.

O pequeno acúmulo de núcleos radicais discutido anteriormente, para o reator de parede não-isolada, causa um pequeno pico no termo de formação de negro de fumo no início do reator. Novamente, a concentração passa a ser desprezível em comparação com a obtida em um reator de parede isolada, fazendo com que a fração mássica de negro de fumo formada também seja de uma ordem de grandeza menor.

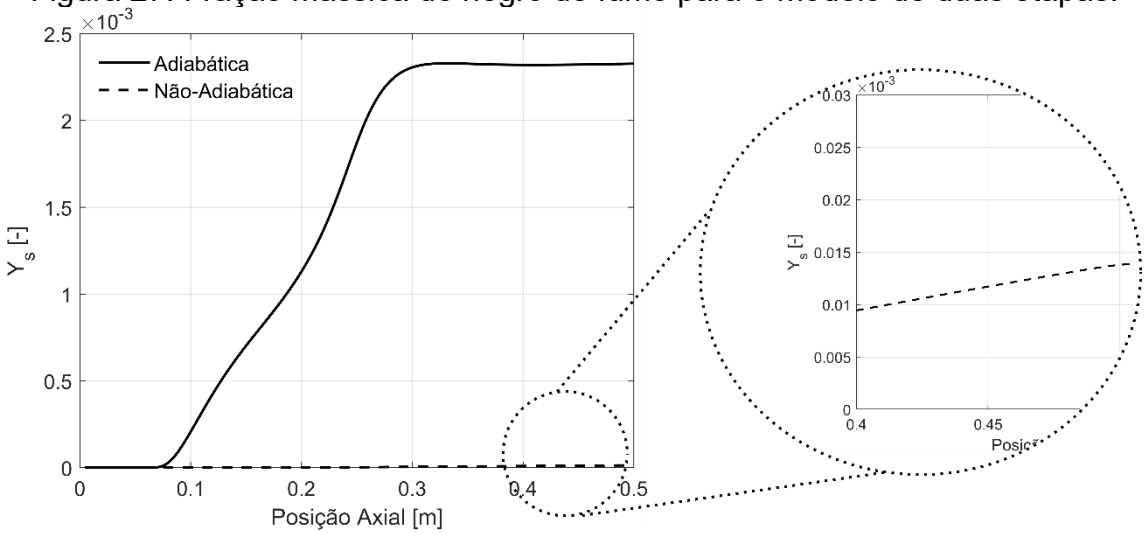
A taxa de oxidação cresce até certa altura da chama, sendo diretamente proporcional à fração mássica de negro de fumo e oxigênio. Em regiões acima de 100 mm, a taxa de oxidação começa a decrescer, contrário ao comportamento da fração mássica. Este efeito é causado pela redução da fração mássica de oxigênio, que é desprezível acima de 100 mm do bico injetor.

Na Figura 29 é apresentado o mapa de calor da taxa total de formação de negro de fumo do reator de parede isolada, junto a setas que apontam na direção do escoamento. Os valores negativos de taxa foram omitidos, com o intuito de separar os valores positivos e negativos. Pela análise da figura, é possível perceber que a taxa total acaba sendo negativa em regiões iniciais do reator. Como visualizado na Figura 28 e), as taxas de formação de negro de fumo são negativas na linha central entre 75 e 175 mm. As setas indicativas de velocidade mostram que existe recirculação do escoamento, transportando as

quantidades de negro de fumo formadas no topo da chama para regiões inferiores. Por esta razão, a fração mássica na linha central do reator (Figura 27) é positiva e cresce ao longo do reator.

Este resultado mostra que uma parcela do negro de fumo formado é destruída, quando retorna para regiões da chama onde a taxa de oxidação é maior que a taxa de formação. Portanto, a eliminação ou redução da recirculação pode provocar maiores taxas de produção do material.

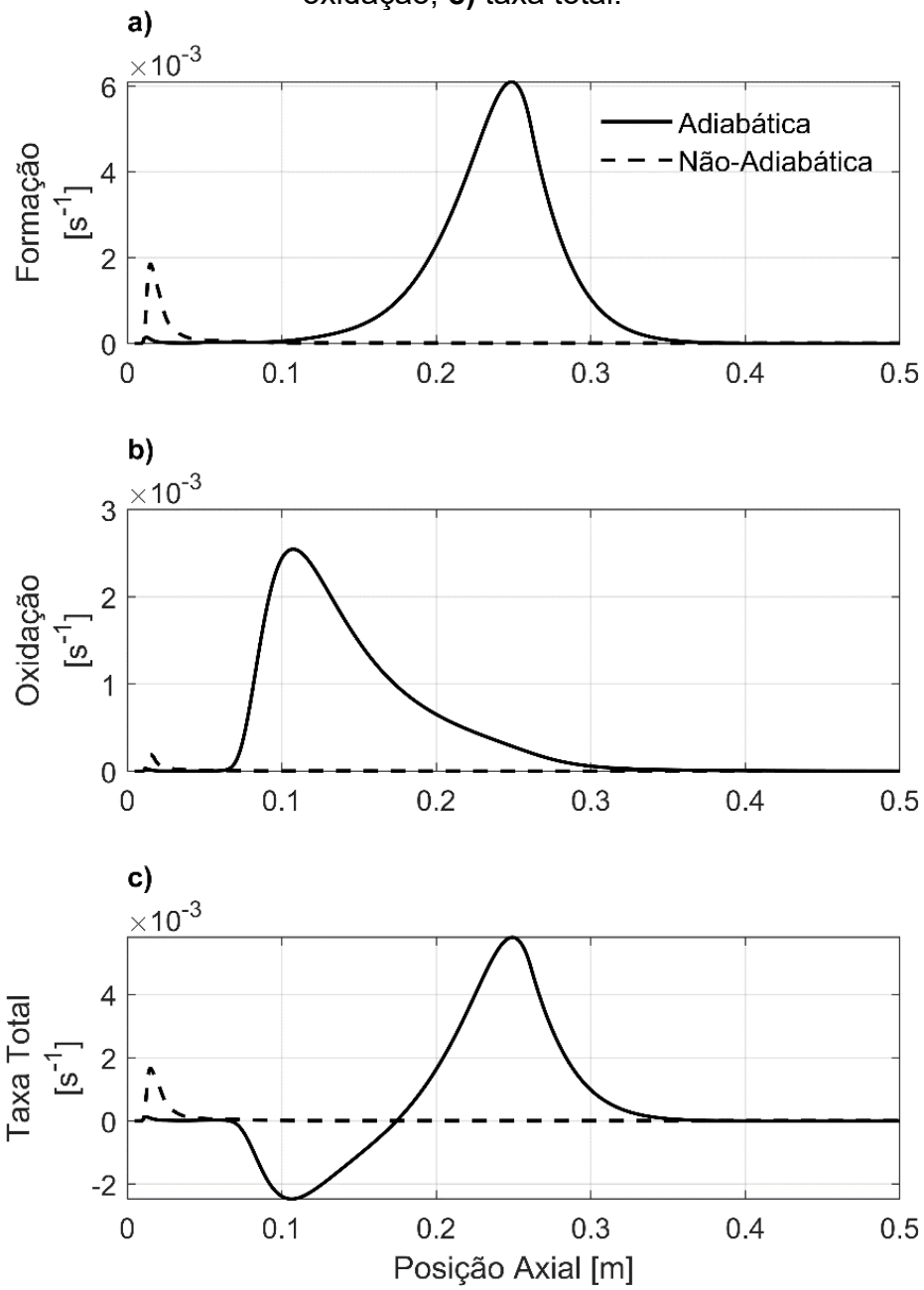
Figura 27. Fração mássica de negro de fumo para o modelo de duas etapas.



Fonte: autoria própria (2022).

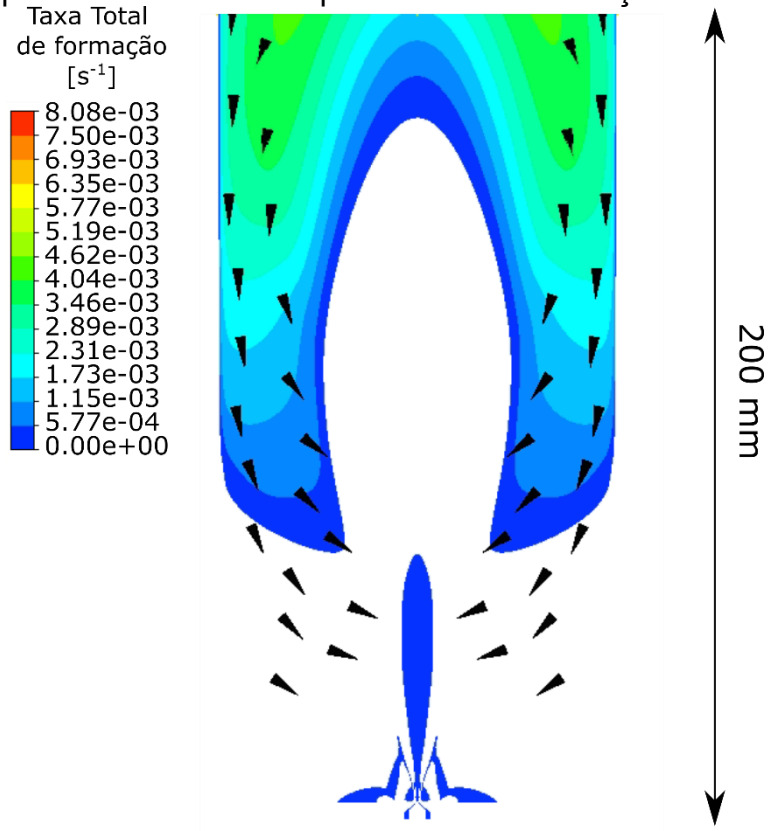
$$S_{soot} = \underbrace{m_p(\alpha - \beta N_{soot})c_{nuc}}_{\text{Formação}} - \underbrace{\min\left[A\rho Y_{soot}\frac{\varepsilon}{k}, A\rho\left(\frac{Y_{O_2}}{v_{soot}}\right)\left(\frac{Y_{soot}v_{soot}}{Y_{soot}v_{soot} + Y_{fuel}v_{fuel}}\right)\frac{\varepsilon}{k}\right]}_{\text{Oxidação}} \quad (5.2)$$

Figura 28. Análise dos termos de formação e oxidação de negro de fumo para o modelo de duas etapas. **a)** taxa de formação de negro de fumo; **b)** taxa de oxidação; **c)** taxa total.



Fonte: autoria própria (2022).

Figura 29. Mapa de calor da taxa total de formação de negro de fumo para o reator de parede isolada. Setas pretas indicam a direção do escoamento.



Fonte: autoria própria (2022).

5.2.2 Modelo de três equações

Na Figura 30 é apresentado o perfil de concentração de núcleos radicais na linha central do reator para o modelo de três equações. Neste modelo, a taxa de formação de núcleos radicais é similar à descrita pela Equação (5.1). A equação do termo fonte de núcleos (Equação (5.3)) conta com um novo termo de oxidação (S'_{ox}). Este termo possui um fator multiplicador que é função da temperatura ($1 - e^{-\frac{T}{1800}}$). Além disso, o termo de terminação de partículas é multiplicado pela concentração numérica (N^*), que neste modelo possui uma equação de transporte própria.

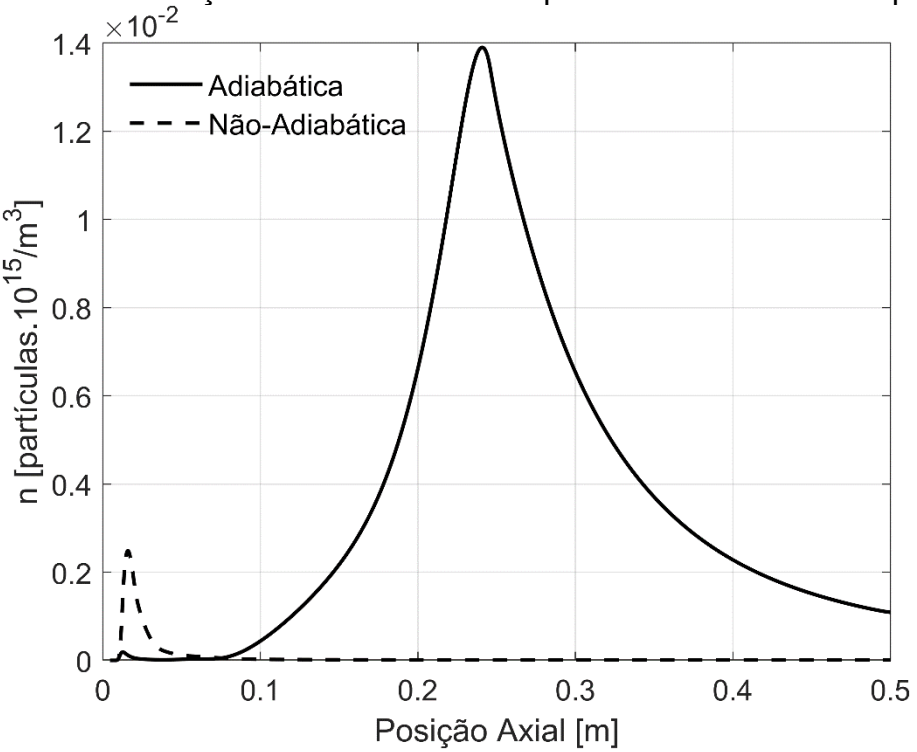
A concentração de núcleos atinge seu pico na altura de 240 mm do reator para o caso adiabático. Para o caso de parede não-adiabática, existe um acúmulo levemente maior de núcleos radicais na região inicial do reator, como relatado para o modelo de duas etapas. Na Figura 31 são apresentados os resultados dos termos da Equação (5.4) coletados na linha central do reator.

Como as temperaturas para os dois casos de parede possuem um máximo próximo (~2500 K), o termo de nucleação na linha central do reator apresenta um perfil similar até 100 mm do bico injetor. Para o caso de reator de parede adiabática, as temperaturas são mais elevadas ao longo do reator, resultando em maiores taxas de nucleação, ramificação e terminação de núcleos radicais. O pico de oxidação que acontece no início do reator é omitido devido ao fato de que não há formação de partículas nesta altura.

No caso em que a parede do reator é considerada não-adiabática, a concentração de núcleos radicais não é grande suficiente para que os termos de ramificação e terminação de núcleos sejam significativos. Como visualizado na Figura 30, a concentração de núcleos possui menor ordem de grandeza em relação ao caso de parede isolada, chegando a ser até 1000 vezes menor na altura de 240 mm.

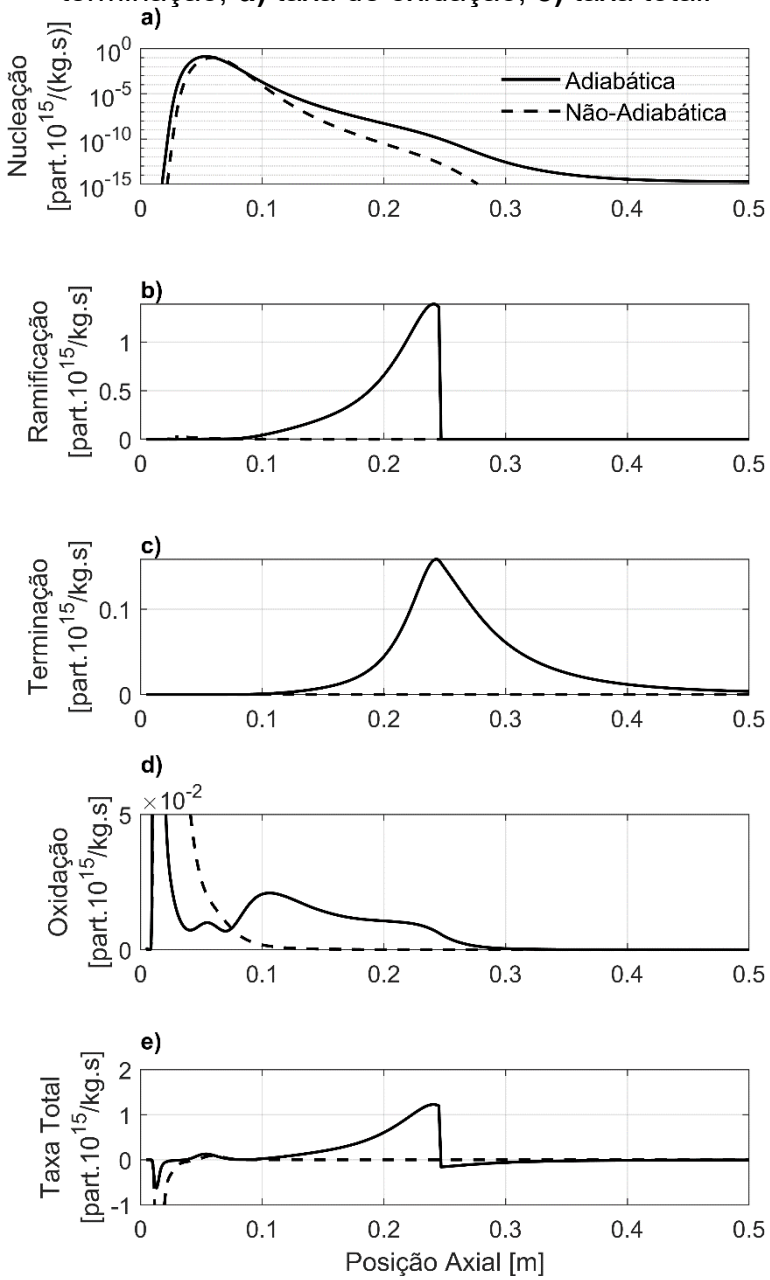
$$S_{n^*} = \underbrace{a_0^* c_{fuel} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}_{\text{Nucleação}} + \underbrace{(f-g)c_{nuc}^*}_{\text{Ramificação}} \underbrace{- g_0 c_{nuc}^* N^*}_{\text{Terminação}} \underbrace{- S'_{ox}}_{\text{Oxidação}} \tag{5.3}$$

Figura 30. Concentração de núcleos radicais para o modelo de três equações.



Fonte: autoria própria (2022).

Figura 31. Análise dos termos da equação de nucleação do modelo de três equações. **a)** taxa de nucleação; **b)** taxa de ramificação de núcleos; **c)** taxa de terminação; **d)** taxa de oxidação; **e)** taxa total.



Fonte: autoria própria (2022).

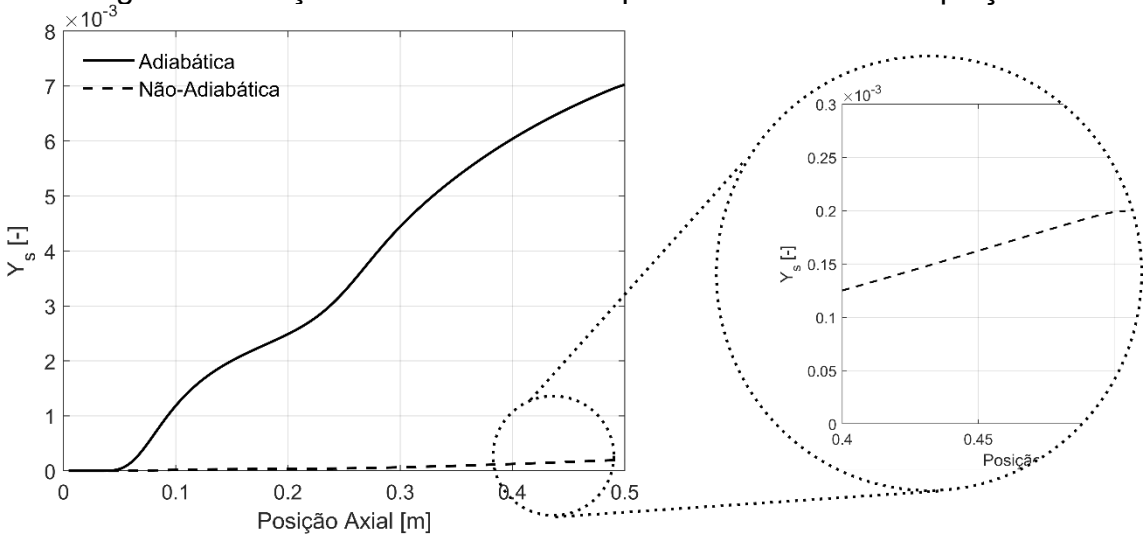
Na Figura 32 são apresentados os perfis de fração mássica na linha central do reator calculados pelo modelo de três equações. A fração mássica de negro de fumo para o reator isolado acaba sendo maior devido à maiores taxas de formação de núcleos. O modelo de três equações prevê uma taxa de formação de negro de fumo (fração mássica) que cresce até o fim do reator, resultado do incremento de massa dado pelo termo de crescimento superficial. A Equação (5.4) aponta os termos da taxa total de formação de negro de fumo

para o modelo de três equações e na Figura 33 são apresentados os valores de cada termo calculado na linha central do reator.

A diferença entre os dois casos reside, principalmente, nas taxas de formação de núcleos radicais. No caso em que a parede é não-adiabática, existe uma menor concentração de núcleos no reator e este efeito é carregado pelas equações de transporte de fração mássica e concentração numérica de partículas de negro de fumo. Deste modo, as taxas de formação e oxidação de negro de fumo são menores no caso em que a parede é considerada não-adiabática.

Para o caso em que a parede é adiabática, as taxas de crescimento superficial de partículas são consideráveis até o fim do reator, fazendo com que a fração mássica continue crescendo até a altura de 500 mm do bico injetor.

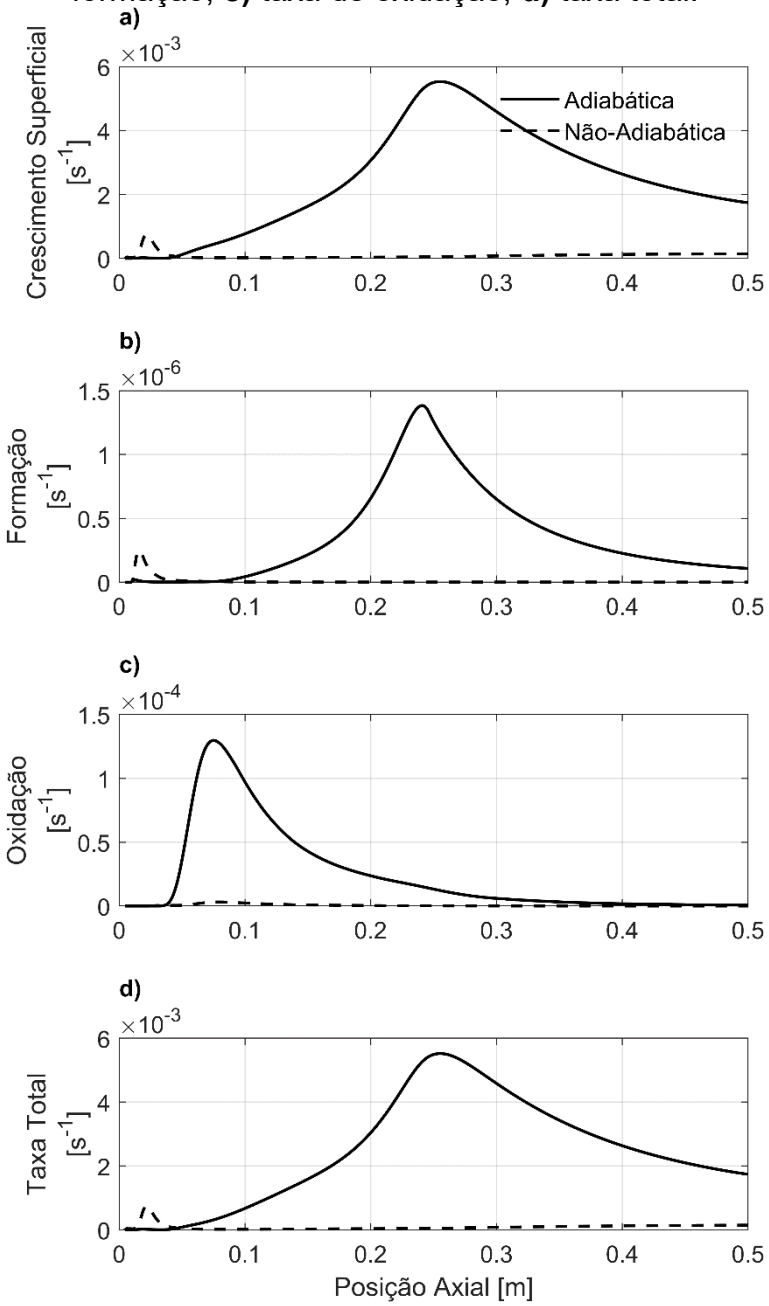
Figura 32. Fração mássica calculada pelo modelo de três equações.



Fonte: autoria própria (2022).

$$S_{soot} = \underbrace{K_{G,nuc}\rho_F N}_{\text{Crescimento Superficial}} + \underbrace{C_a a n}_{\text{Formação}} - \underbrace{N A_s S_{ox}}_{\text{Oxidação}} \tag{5.4}$$

Figura 33. Análise dos termos de formação e oxidação de negro de fumo para o modelo de três equações. **a)** taxa de crescimento superficial; **b)** taxa de formação; **c)** taxa de oxidação; **d)** taxa total.



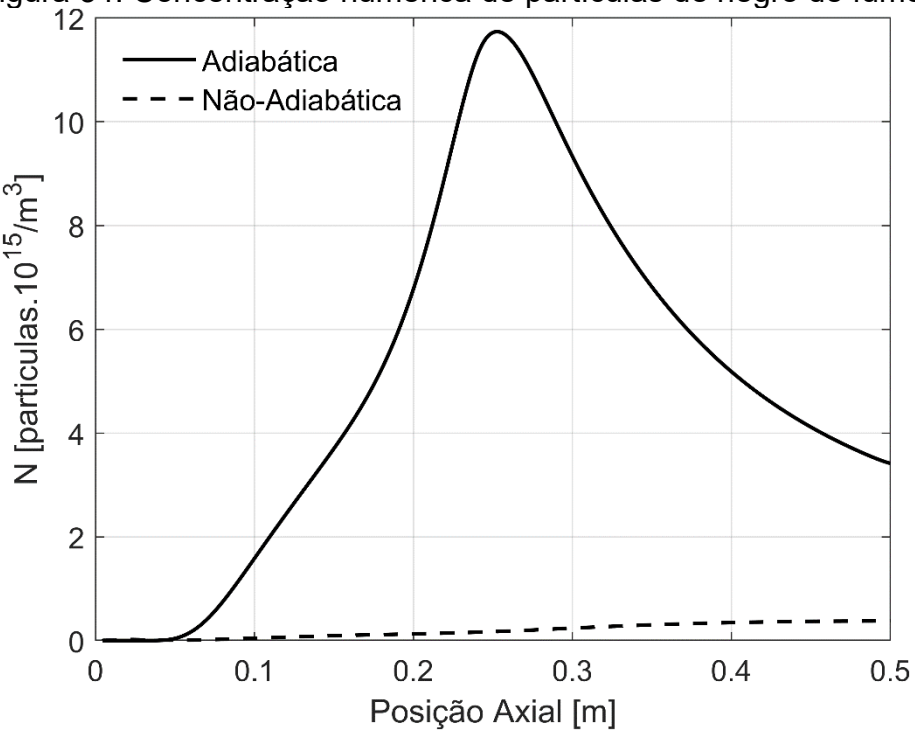
Fonte: autoria própria (2022).

O perfil de concentração numérica de partículas na linha central do reator é apresentado na Figura 34. Uma comparação entre os dois casos indica que a concentração numérica de partículas é menor para o reator de parede não-adiabática. Na Equação (5.5) são apresentados os termos considerados para compor o termo fonte da equação de transporte da concentração numérica de partículas. Na Figura 35 são apresentados os resultados obtidos

de cada termo e da taxa total de concentração de partículas na linha central do reator.

Os termos de formação e terminação de partículas seguem a mesma tendência da concentração de núcleos radicais, atingindo um platô próximos a 250 mm de altura do bico injetor. O termo de coalescência é responsável pela redução significativa da concentração numérica de partículas no reator em alturas acima de 250 mm, como pode ser visualizado pelo comportamento da taxa total de partículas.

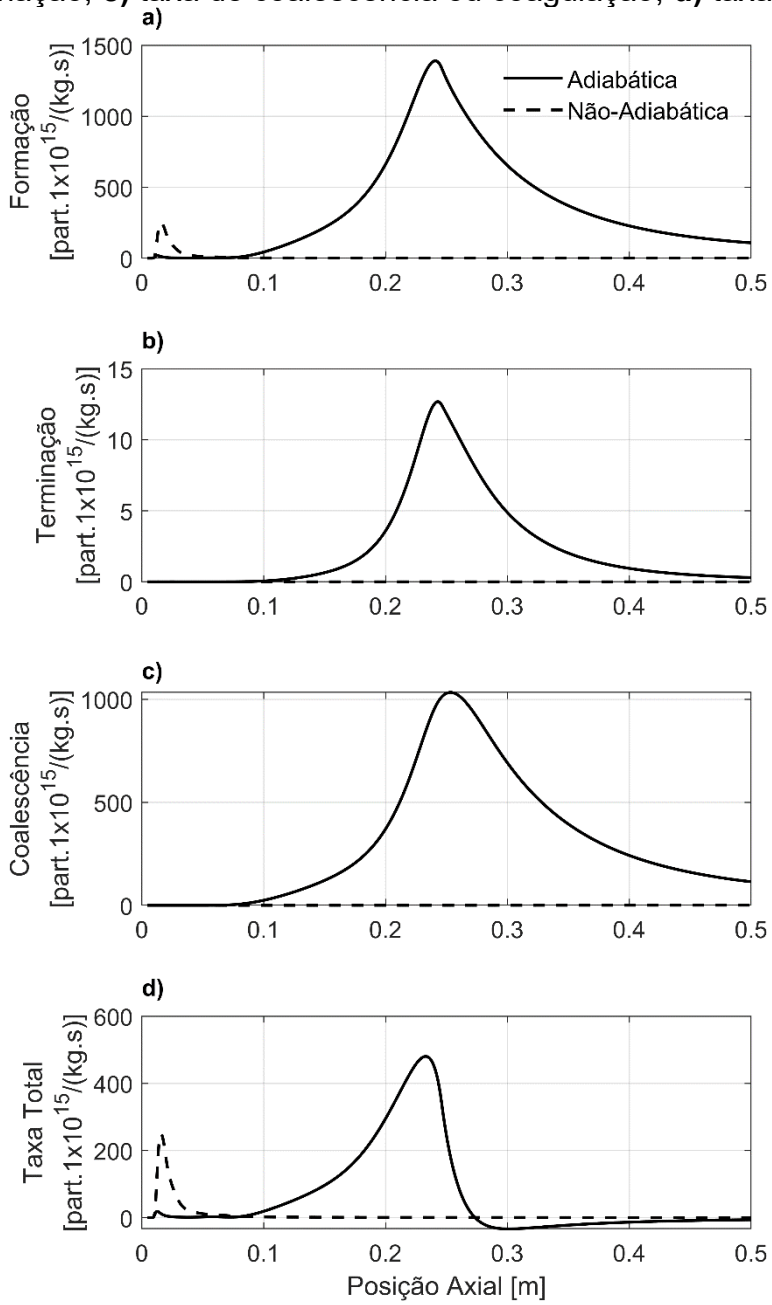
Figura 34. Concentração numérica de partículas de negro de fumo.



Fonte: autoria própria (2022).

$$S_{N^*} = \underbrace{an^*}_{\text{Formação}} - \underbrace{bN^*n^*}_{\text{Terminação}} - \underbrace{K_c\sqrt{T}\left(\frac{\rho y_s}{\rho_s}\right)^{\frac{1}{6}} N^{*\frac{11}{6}}}_{\text{Coalescência}} \tag{5.5}$$

Figura 35. Análise dos termos de formação de partículas de negro de fumo para o modelo de três equações. **a)** taxa de formação de partículas; **b)** taxa de terminação; **c)** taxa de coalescência ou coagulação; **d)** taxa total.



Fonte: autoria própria (2022).

Por fim, na Figura 36 são apresentados os perfis de diâmetro médio de partícula calculado pelo modelo de três equações na linha central do reator. Os tamanhos de partícula estão diretamente conectados com os valores de fração mássica de negro de fumo (Y_s) e a concentração de partículas (N). O crescimento de tamanho das partículas acontece nas regiões iniciais do reator, onde as primeiras partículas são formadas e a fração mássica começa a crescer. No início, o rápido crescimento de tamanho acontece devido aos

mecanismos de crescimento superficial e coalescência. Em regiões mais altas da chama, acima de 300 mm, a concentração de partículas começa a decrescer devido à ausência da nucleação e o prosseguimento do processo de coagulação. O domínio do processo de coagulação, aliado ao crescimento superficial, são os responsáveis pelo crescimento do tamanho médio das partículas nas porções finais do reator.

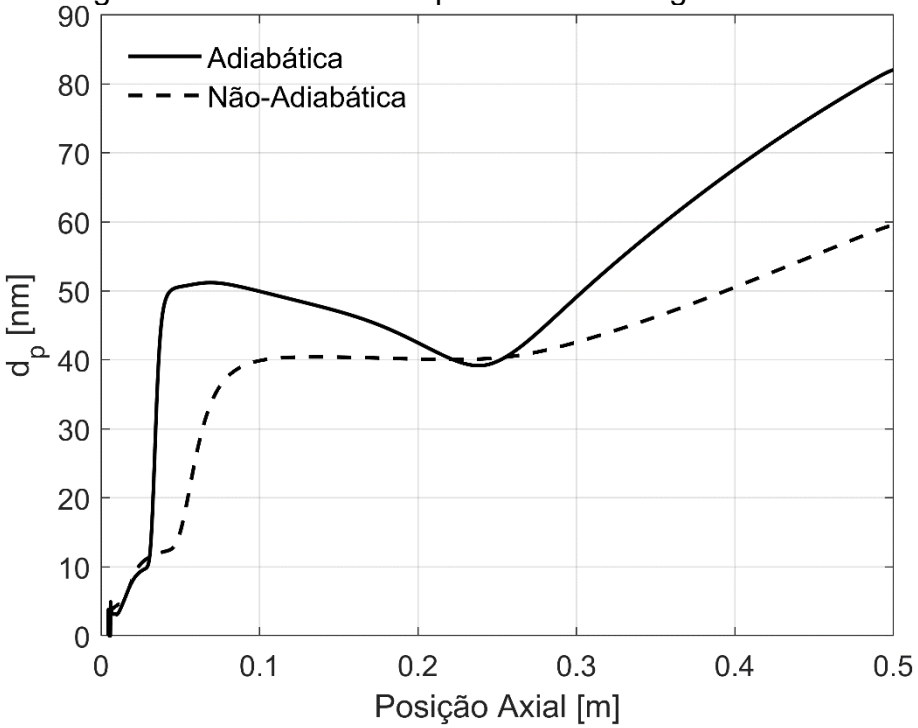
O diâmetro de partículas (d_p) representa a média dos diâmetros das partículas presentes na célula computacional. Na altura de aproximadamente 250 mm acima do bico injetor, existe um ponto de inflexão no perfil de diâmetros das partículas. Tal fato é explicado pelo surgimento de uma grande quantidade de pequenas partículas nascentes de *carbon black* (pico da taxa de formação de partículas). O mecanismo de crescimento superficial faz com que as partículas aumentem de tamanho, como indicado nas regiões mais altas do reator. Contudo, especificamente entre 100 e 250 mm a taxa de nascimento de partículas é alta, reduzindo o diâmetro médio das partículas que se encontram naquela região do reator. Mais adiante, o nascimento de partículas decresce rapidamente e o diâmetro médio torna a crescer, de acordo com o termo de crescimento superficial e coagulação propostos no modelo.

Resultados experimentais similares de tamanho de partículas de *soot* e *carbon black* produzidos em reatores de combustão são encontrados na literatura dentro de uma faixa de 1 nm – 100 nm de diâmetro (BOTERO et al., 2019; BOULANGER et al., 2007; KHOLGHY; DEROSA, 2021; NASERI; THOMSON, 2019; WANG et al., 2020). Vale ressaltar que são usados diferentes combustíveis e condições de experimentação, entretanto a produção controlada de partículas de *carbon black* está dentro da faixa esperada.

No reator de parede não-isolada, os tamanhos de partícula calculados são menores, porém possuem a mesma ordem de grandeza. Por meio da Equação (4.5), percebe-se que a razão de fração mássica e concentração numérica (Y_s/N) é da mesma ordem de grandeza para os dois casos. Este resultado indica que o tamanho é pouco dependente da quantidade de negro de fumo produzida, mas sim das condições dos processos de nucleação, coagulação e crescimento superficial. Resultados referentes aos tamanhos de partículas de fuligem e negro de fumo são observados numérica e experimentalmente em diferentes trabalhos. Contudo, não são encontrados

dados na literatura para diferentes temperaturas de reator, sem que a vazão de combustível ou oxigênio sejam alteradas.

Figura 36. Diâmetros das partículas ao longo do reator.



Fonte: autoria própria (2022).

5.2.2.1 Sensibilidade do parâmetro limite para o mecanismo de ramificação de núcleos

Como elucidado por Tesner, Smegiriova e Knorre (1971), o mecanismo de ramificação não é completamente compreendido. Ademais, o valor de taxa limite da nucleação não é claro, e é definido como “uma região onde são formados núcleos radicais e superfícies físicas de carbono são produzidas”. Boulanger et al. (2007), em seu trabalho, afirma que o mecanismo de ramificação deixa de ser acionado quando a nucleação atinge valores “pequenos”, sugerindo que este valor também pode servir como um parâmetro de ajuste.

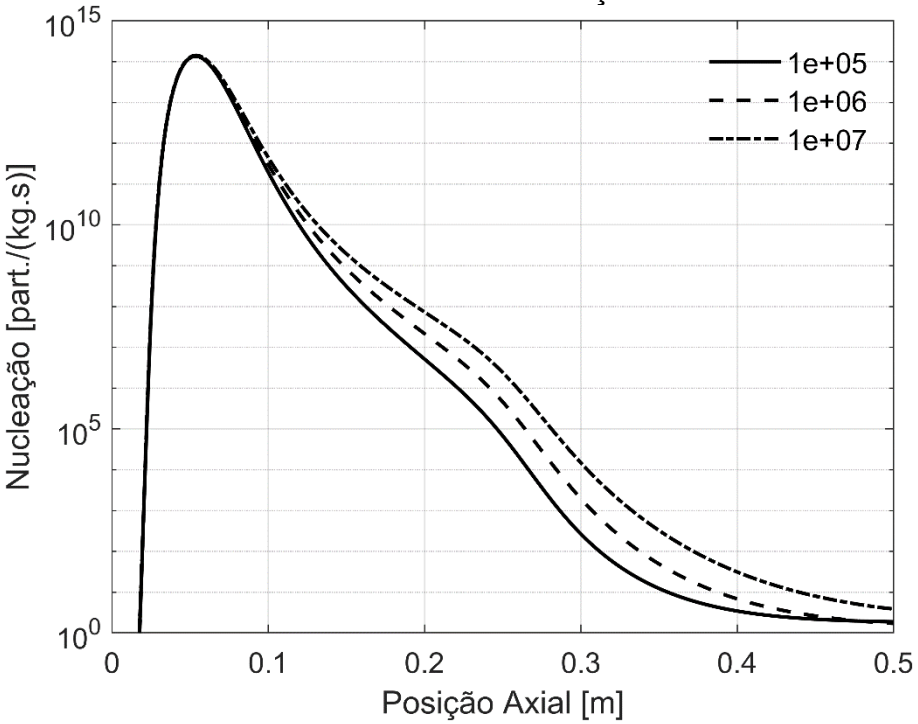
Um breve estudo da variação deste parâmetro foi realizado, buscando entender a sensibilidade do modelo de formação de negro de fumo dentro do reator FSP a este limite. Na Figura 37 são apresentadas as taxas de nucleação

para três diferentes valores deste parâmetro, com $1 \cdot 10^5$ part./(kg.s) sendo o valor original usado nos dois modelos do trabalho.

O aumento do valor mínimo que a taxa de nucleação precisa atingir para iniciar o mecanismo de ramificação resultará em uma antecipação do término da geração de núcleos e, consequentemente, em uma menor formação de negro de fumo. Na Tabela 24 é apresentada a posição axial do reator em que o valor mínimo da nucleação é atingido para diferentes valores do limite para o crescimento de núcleos por ramificação. Desta maneira, a concentração de núcleos radicais é completamente afetada pelo incremento deste valor, assim como a fração mássica de negro de fumo formada e a temperatura do reator.

O perfil das frações mássicas de negro de fumo é apresentado na Figura 38 para os três valores estudados. É importante lembrar que as quantidades de negro de fumo formadas interagem com a temperatura do reator pelo modelo de radiação considerado. Novamente, o efeito cascata de se aumentar o valor limite para a nucleação ativar o mecanismo de ramificação reflete em toda a formação de *carbon black* no domínio computacional. Estes resultados sugerem que este valor pode ser determinado de maneira empírica para o caso estudado, exigindo adequada validação experimental.

Figura 37. Taxas de nucleação para diferentes valores do limite considerado no mecanismo de ramificação.



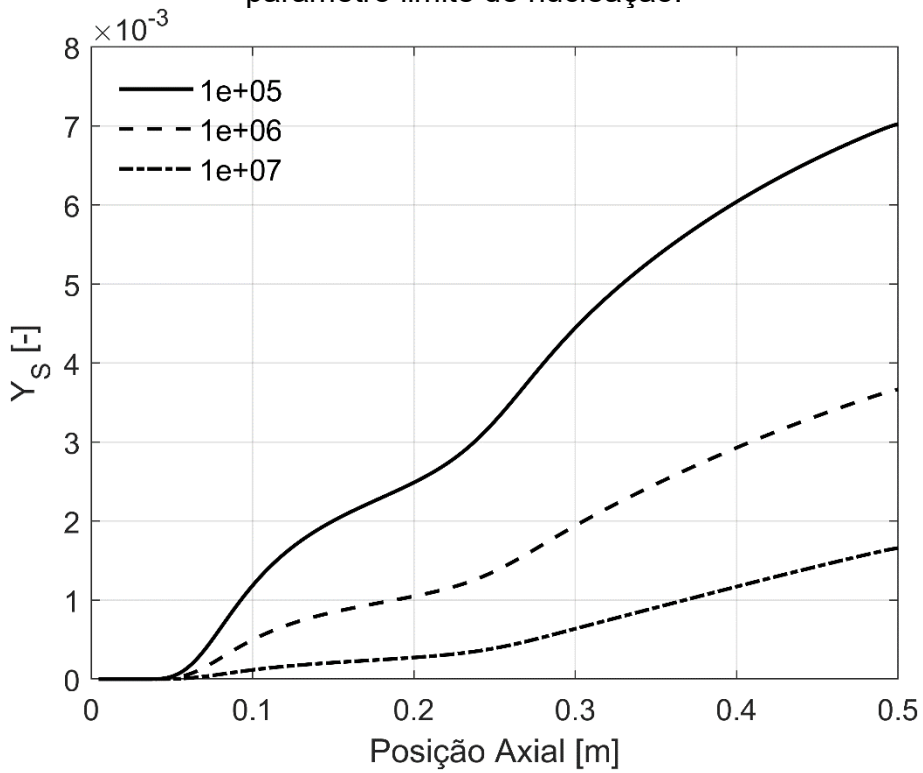
Fonte: autoria própria (2022).

Tabela 24. Posições em que o mecanismo de ramificação deixa de ser considerado para diferentes limites da taxa de nucleação.

Valor limite da taxa de nucleação [part./(kg.s)]	Posição axial em que o valor é atingido [mm]
1e+05	245,9
1e+06	242,3
1e+07	231,6

Fonte: autoria própria (2022).

Figura 38. Fração mássica de negro de fumo para diferentes valores do parâmetro limite de nucleação.



Fonte: autoria própria (2022).

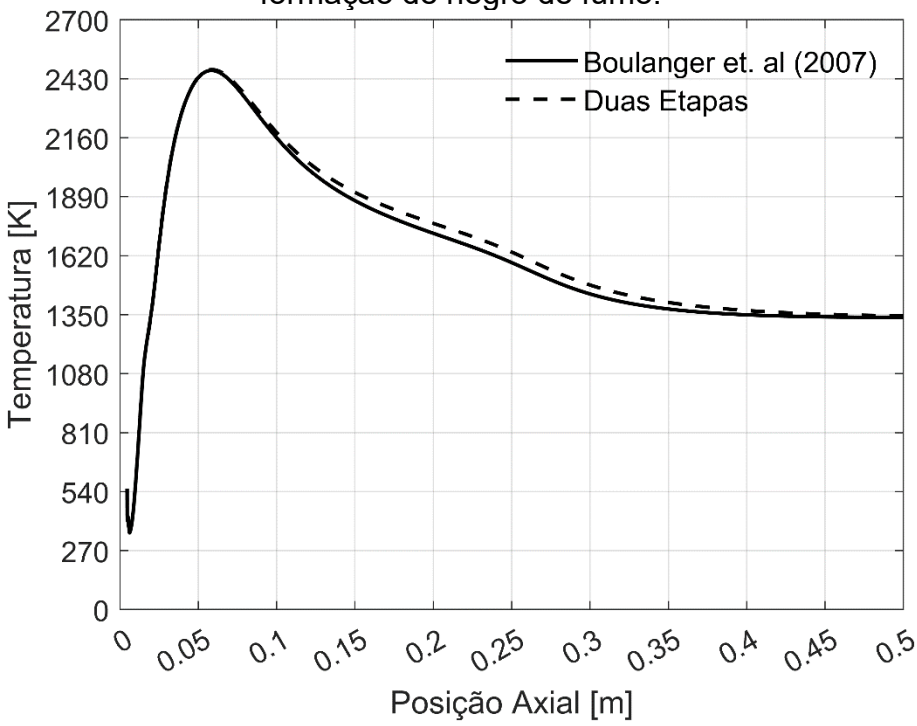
5.3 Comparação entre os modelos de formação de negro de fumo estudados

Neste item são apresentados e comparados os resultados dos dois modelos usados para descrever as taxas de formação de partículas de negro de fumo dentro do reator FSP. Primeiramente são discutidos os resultados para o caso de reator com parede isolada e, em seguida, para o reator com parede não-adiabática.

5.3.1 Reator de parede adiabática

Na Figura 39 é possível visualizar o perfil de temperatura na linha de simetria do reator para os dois modelos de negro de fumo utilizados. Ambos os modelos fazem o uso da expressão de radiação proposta por Sazhin (1994). O modelo de três equações acaba tendo sua temperatura mais afetada pela produção de negro de fumo por ter frações mássicas maiores ao longo do reator, como pode ser observado em seguida. No modelo de duas etapas, a temperatura é ligeiramente maior, indicando menor formação de negro de fumo no reator.

Figura 39. Perfil de temperatura na linha central do reator para os modelos de formação de negro de fumo.



Fonte: autoria própria (2022).

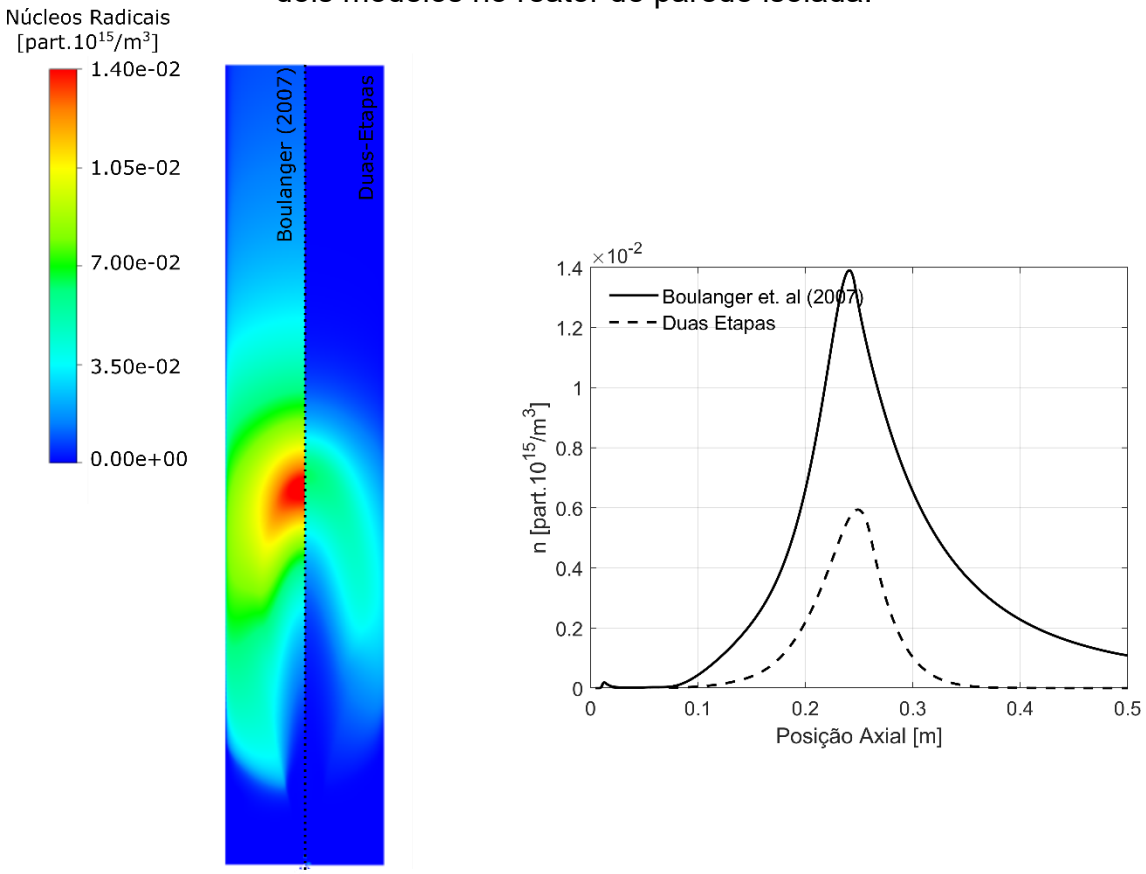
Os resultados para a concentração de núcleos radicais dos dois modelos são apresentados na Figura 40 para o caso em que o reator é considerado isolado. É possível observar que o modelo de três equações prevê uma concentração maior de núcleos no reator. A principal diferença entre os modelos reside na solução de uma equação adicional proposta por Boulanger et al. (2007), em que a concentração numérica de partículas é transportada ao

longo do domínio computacional e tem seus próprios mecanismos de formação e destruição.

A comparação entre os termos de formação de núcleos é apresentada na Figura 42 a). Fica claro que a nucleação de partículas é muito similar para os dois casos. Entretanto, para o modelo de três equações esta taxa deixa de ser significativa (menor que o valor limite) numa altura de aproximadamente 250 mm do bico injetor, enquanto o modelo de duas etapas numa altura de 260 mm. Isto está relacionado com o perfil de temperatura apresentado anteriormente, em que o modelo de três equações ocasiona maiores quedas de temperatura no reator, afetando diretamente a taxa de nucleação.

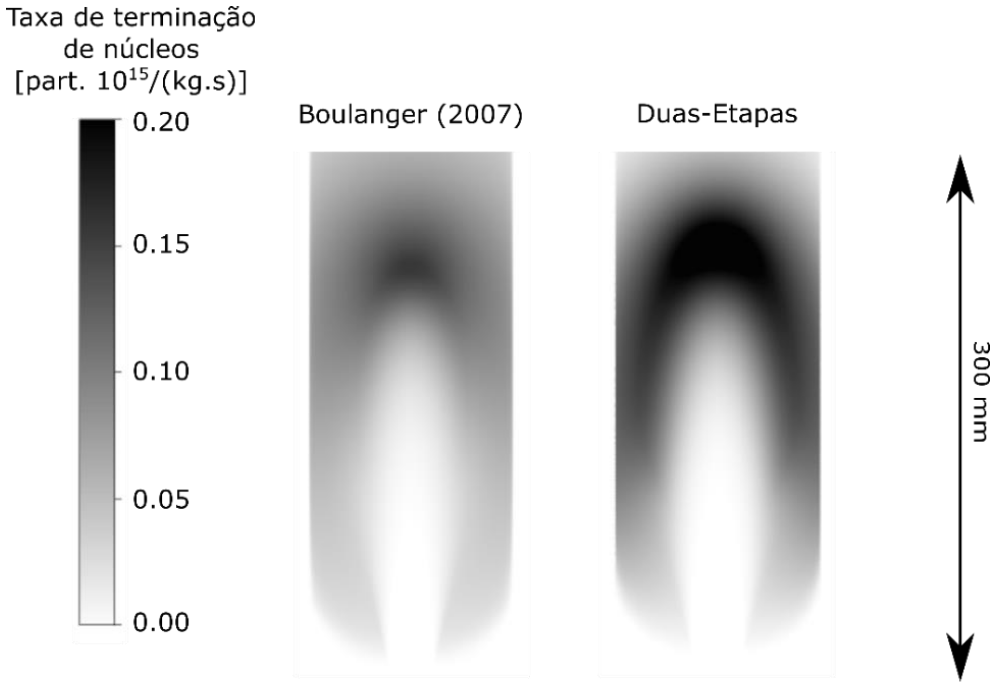
Na ramificação de partículas fica evidente que o modelo de três equações apresenta maiores taxas para este termo. Tal fato é explicado pelas diferentes taxas de terminação e acúmulo de núcleos calculados pelos modelos. Na Figura 41 é apresentado o mapa de calor da taxa de terminação de núcleos radicais. De acordo com a figura, é possível perceber que a terminação de partículas é mais intensa para o modelo de duas etapas nesta região da chama, não apenas na coordenada axial. Assim, a concentração de núcleos é significativamente reduzida, comprometendo o mecanismo de ramificação de partículas, que é o principal responsável pelo crescimento de núcleos radicais nos dois modelos. Das Equações (5.1) e (5.3), sabe-se que o termo de terminação de núcleos é o mesmo. A diferença reside no perfil da concentração numérica de partículas calculada pelos dois modelos. A hipótese de um tamanho fixo (22 nm) do modelo de duas etapas é responsável por esta diferença, causando uma superestimação da concentração de partículas que incrementa a terminação numérica de núcleos radicais.

Figura 40. Resultados para a concentração de núcleos radicais calculada pelos dois modelos no reator de parede isolada.



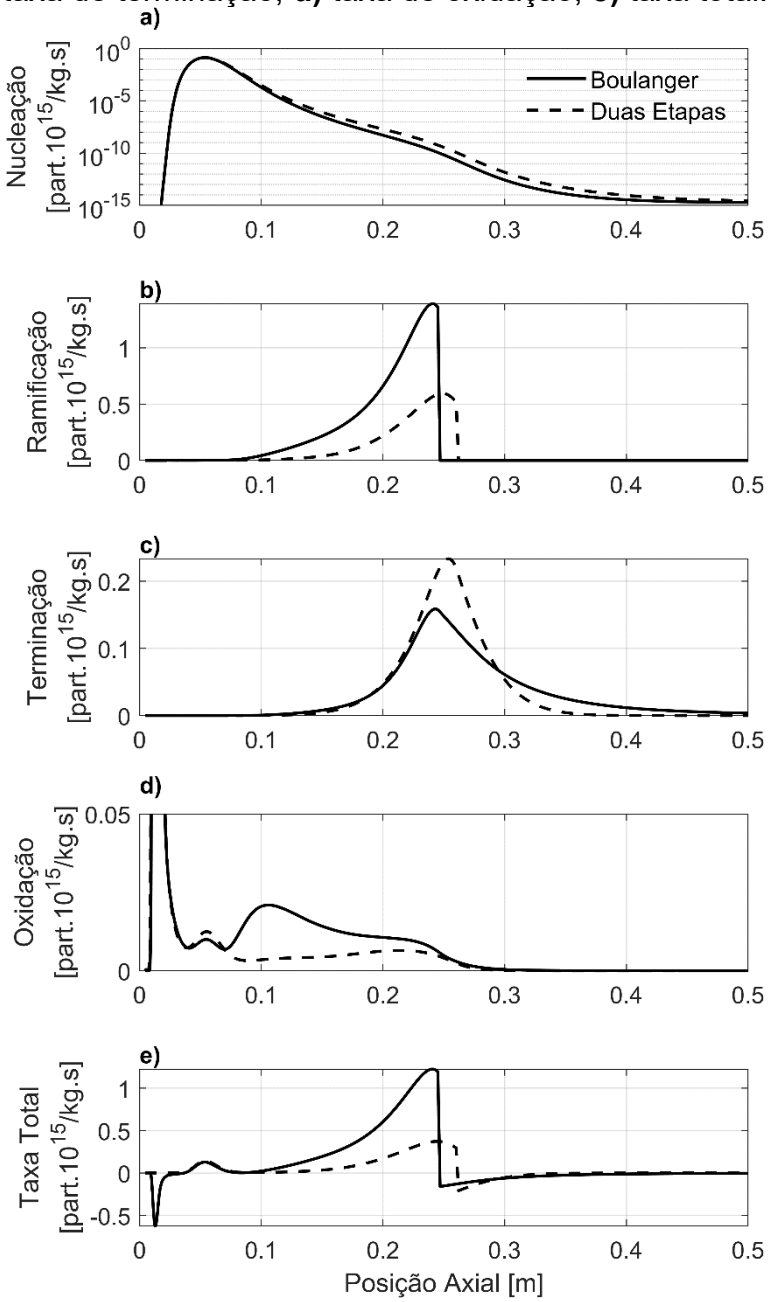
Fonte: autoria própria (2022).

Figura 41. Mapa da taxa de terminação de núcleos para os dois modelos estudados.



Fonte: autoria própria (2022).

Figura 42. Comparação entre os termos referentes a formação de núcleos radicais para os dois modelos. **a)** taxa de nucleação; **b)** taxa de ramificação; **c)** taxa de terminação; **d)** taxa de oxidação; **e)** taxa total.

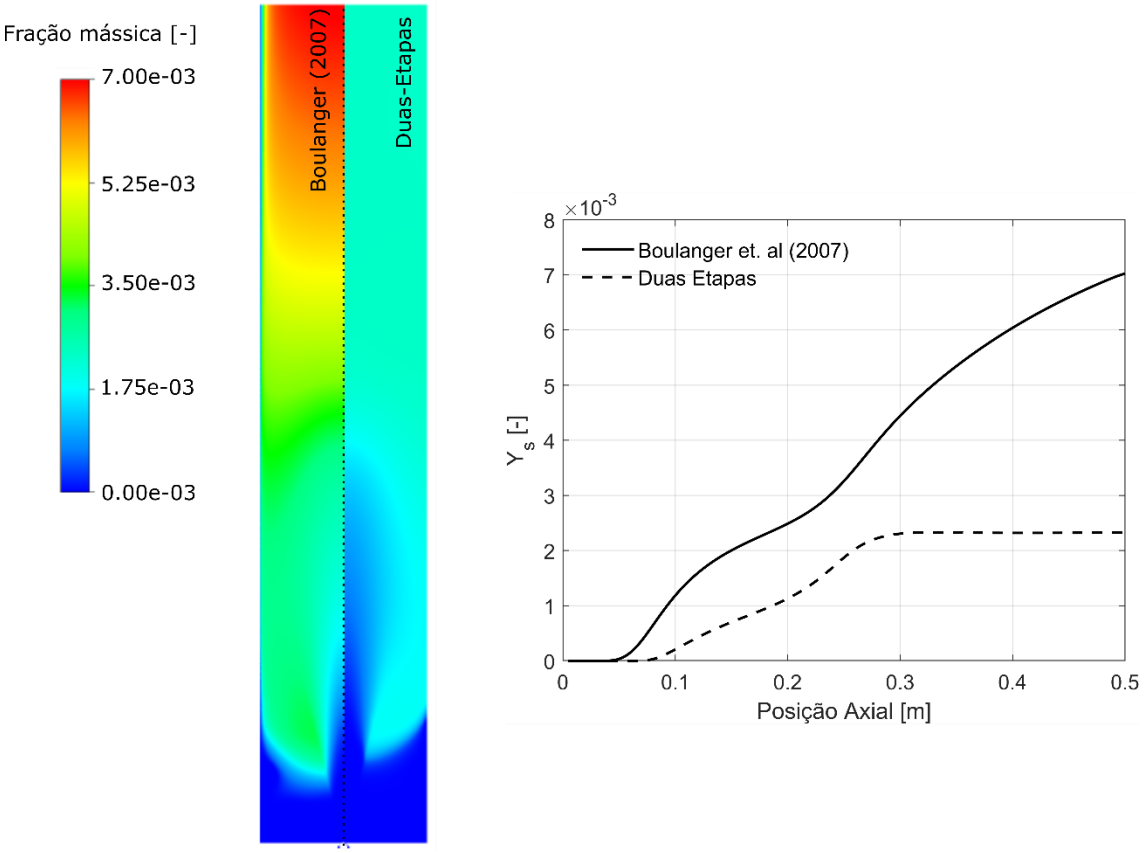


Fonte: autoria própria (2022).

Na Figura 43 são apresentados os perfis de fração mássica calculados pelos dois modelos de formação de negro de fumo. O termo de crescimento superficial implementado no modelo de três equações contribui para que a fração mássica de negro de fumo continue crescendo até o fim do reator, diferente do modelo de duas etapas, em que a fração mássica atinge um valor constante em uma certa altura, pois é proporcional à concentração de núcleos radicais e as taxas de oxidação se tornam desprezíveis.

Para ambos os modelos, as taxas de oxidação calculadas tornam-se desprezíveis em alturas maiores que 250 mm do bico injetor. Assim, a fração mássica de negro de fumo não decresce para nenhum dos casos acima desta altura.

Figura 43. Resultados para a fração mássica de negro de fumo calculada pelos dois modelos no reator de parede isolada.

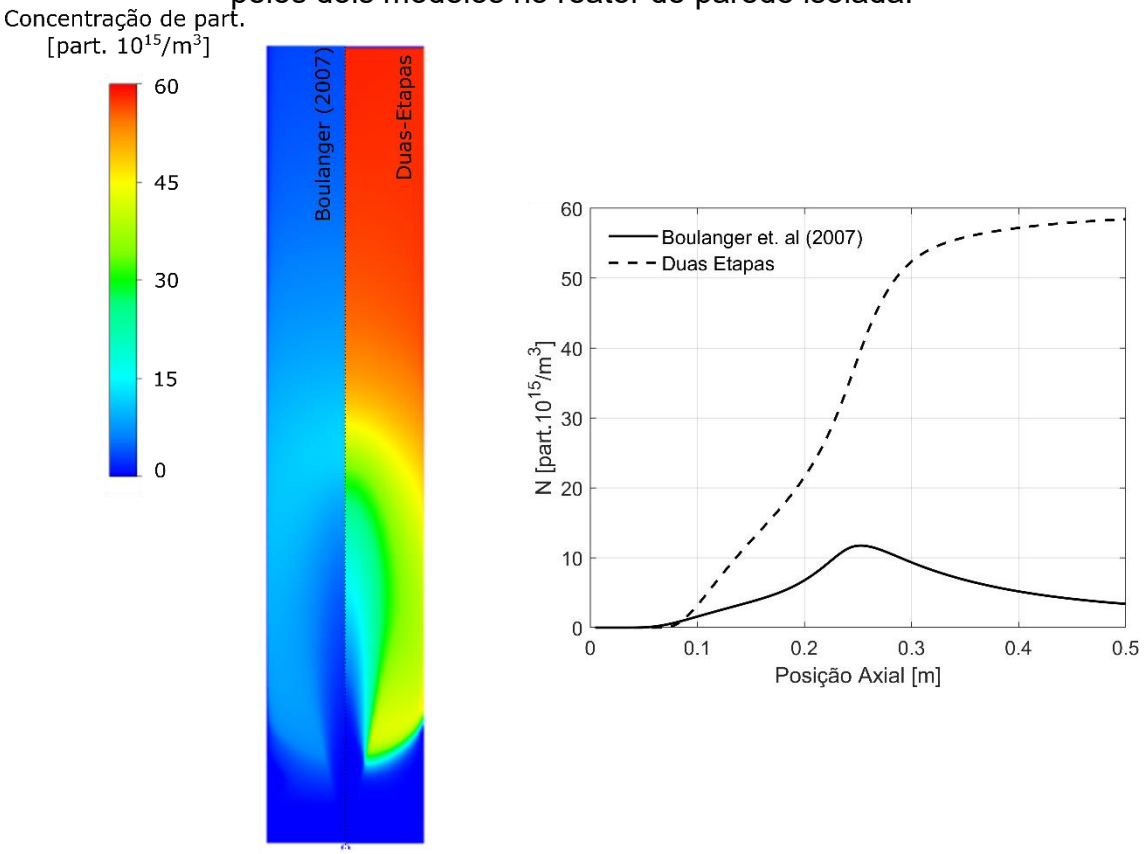


Fonte: autoria própria (2022).

Por fim, na Figura 44 são apresentados os contornos comparativos para a concentração numérica de partículas, assim como seu perfil calculado na linha central do reator. No modelo de duas etapas, é considerado que o número é puramente proporcional à fração mássica de negro de fumo na célula. Desta maneira, o comportamento é exatamente o mesmo. Já no modelo de três equações, o mecanismo de coalescência é responsável pela destruição de partículas e reduz seu acúmulo em regiões acima de 300 mm do reator. No mapa de calor apresentado, é possível perceber como a distribuição de partículas ao longo do reator difere entre os dois casos, influindo diretamente no comportamento das outras duas variáveis estimadas pelos modelos.

Esta diferença na concentração numérica esclarece a taxa de terminação apresentada na Figura 41. Como o modelo de duas etapas considera que as partículas têm tamanho constante, um número de partículas muito grande é formado em comparação ao modelo de três equações. Por este motivo, a terminação de núcleos radicais acaba sendo maior para o modelo de duas etapas.

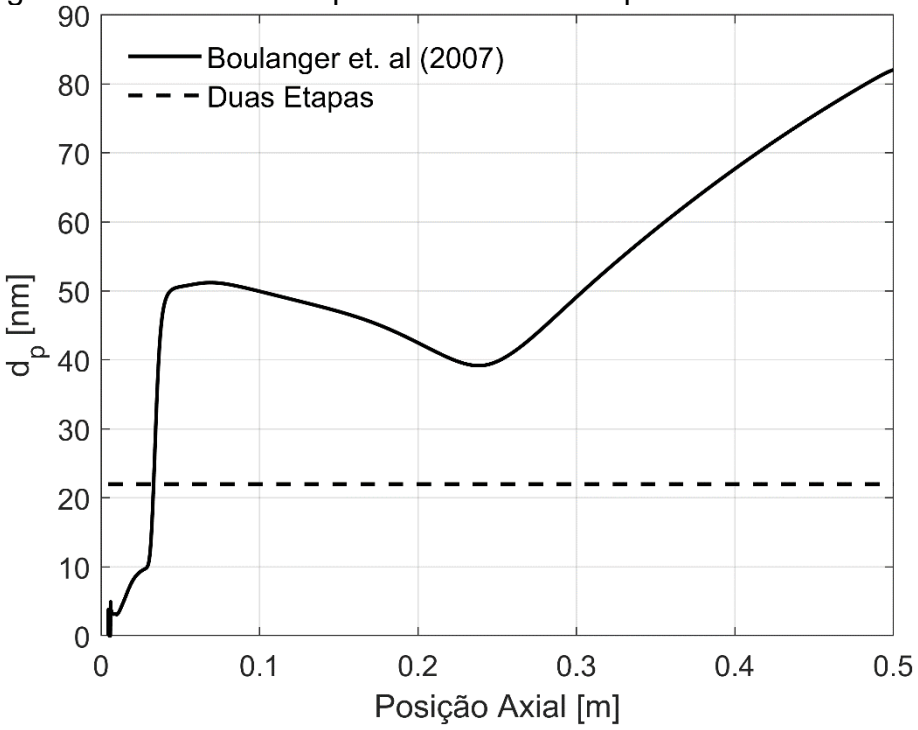
Figura 44. Resultados para a concentração numérica de partículas calculada pelos dois modelos no reator de parede isolada.



Fonte: autoria própria (2022).

Para fins de comparação, na Figura 45 são apresentados os diâmetros de partícula calculados pelo modelo de três equações em contraste com a hipótese de tamanho constante adotada no modelo de duas etapas. A comparação entre os modelos indica que a hipótese de um tamanho único de partículas é uma simplificação muito forte, alterando toda a dinâmica de formação e destruição de partículas no reator. Futura validação experimental dos modelos pode fornecer parâmetros e comparações mais adequadas quanto sua precisão de formação de negro de fumo em reatores FSP.

Figura 45. Diâmetros de partícula calculados para os dois modelos.

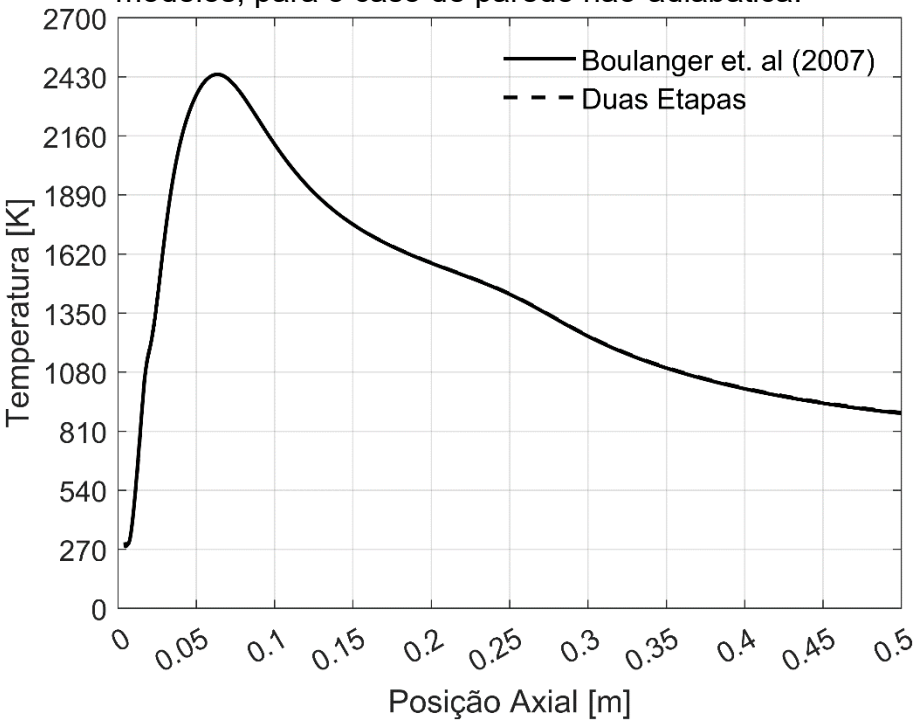


Fonte: autoria própria (2022).

5.3.2 Reator de parede não-adiabática

Na Figura 46 são apresentados os perfis de temperatura obtidos pelos dois modelos para o reator não-isolado. Uma breve análise qualitativa permite concluir que as baixas frações mássicas de negro de fumo formadas não afetam a temperatura de maneira intensa para os dois modelos estudados. Da mesma maneira, espera-se uma leve diferença no perfil de concentração de núcleos e fração mássica de negro de fumo, já que as taxas nucleação e ramificação de núcleos radicais não são significativas neste caso.

Figura 46. Perfil de temperatura na linha central do reator para os dois modelos, para o caso de parede não-adiabática.

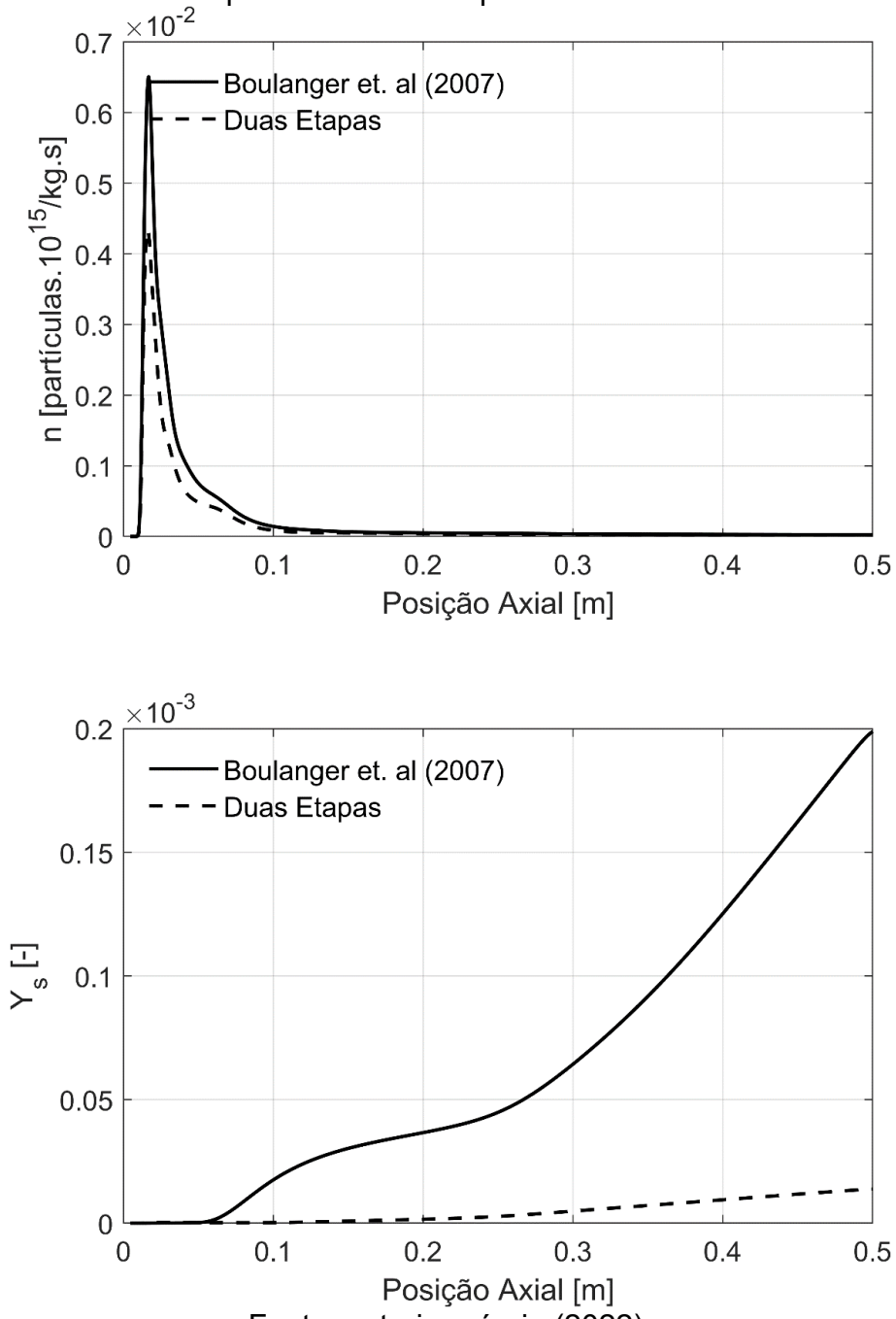


Fonte: autoria própria (2022).

A concentração de núcleos radicais e o perfil de fração mássica na linha central do reator para os dois modelos são apresentados na Figura 47. Neste caso, observa-se que a concentração de núcleos radicais é próxima, indicando que a temperatura afeta a nucleação de partículas da mesma forma para os dois modelos. Desta maneira, o mecanismo de ramificação de núcleos radicais não é significativo na maior parte da chama (Figura 25). Portanto, a concentração de núcleos radicais é menor em comparação aos casos em que o reator está isolado. A fração mássica, de outra forma, apresenta comportamento distinto entre os modelos. Isto está conectado ao termo de crescimento superficial de negro de fumo (Figura 33), que não para de crescer até o fim do reator mesmo neste caso.

Estes resultados sugerem que a formação de negro de fumo é desfavorecida em ambientes com baixa temperatura. Independentemente de o pico de temperatura no centro do reator ser próximo, as temperaturas ao longo do reator afetam grandemente a formação do material em estudo.

Figura 47. Resultados para a concentração de núcleos radicais e fração mássica para o reator com parede não-adiabática.



Fonte: autoria própria (2022).

5.4 Avaliação do efeito da radiação das partículas de negro de fumo no reator

Anteriormente, foram apresentados os resultados para as chamas onde a interação das partículas com a mistura gasosa era considerada. A radiação absorvida pelas partículas de negro de fumo no reator é modelada pela

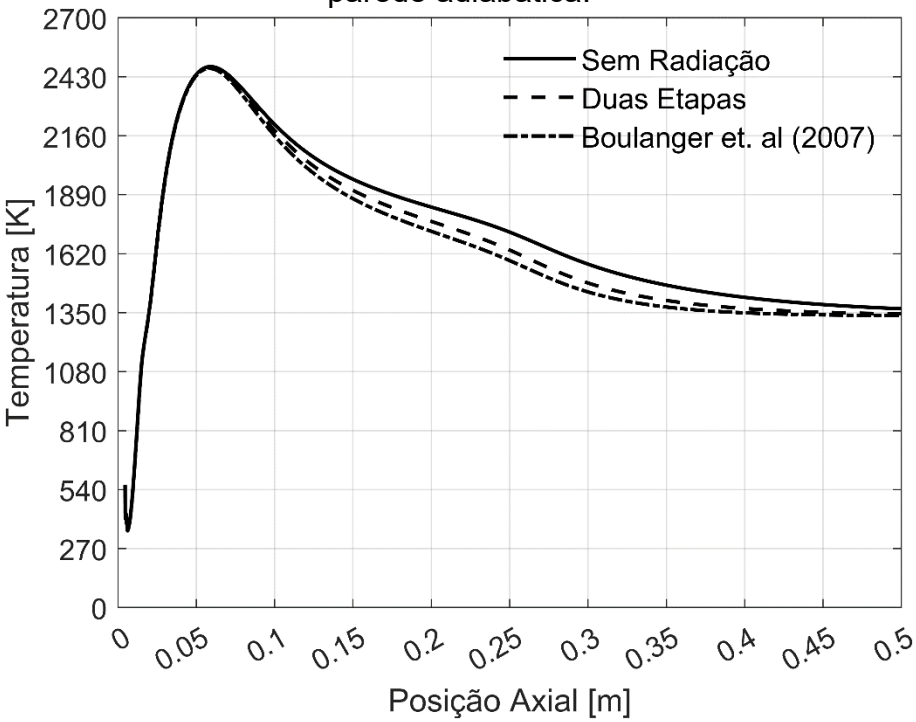
expressão proposta por Sazhin (1994). Na Figura 48 são apresentados os perfis de temperatura do reator com a condição de parede adiabática para o caso em que a radiação das partículas é considerada e desconsiderada nos dois modelos estudados. Neste caso, existe uma redução significativa na temperatura do reator quando a radiação é considerada.

Matematicamente, este resultado é esperado. Ao analisar as Equações (3.38)-(3.40), o fluxo de calor por radiação é inversamente proporcional ao coeficiente de absorção da mistura gasosa dentro do reator. A absortividade do negro de fumo (a_s) é somada ao coeficiente de absorção total do gás (a), aumentando o fluxo de calor absorvido por radiação. Na expressão proposta por Sazhin (Equação (3.40)) é verificado que o coeficiente de absorção das partículas é diretamente proporcional à fração mássica de negro de fumo na célula computacional. Desta maneira, para ambientes em que maiores frações de negro de fumo são formadas, maior será o efeito da absortividade das partículas.

Na Figura 49 é apresentado o perfil de temperatura na linha central do reator para o caso de parede não-adiabática. Como a temperatura do reator naturalmente é menor neste caso, esta condição reflete na formação de negro de fumo no reator. Portanto, o coeficiente de absorção das partículas acaba sendo menor, afetando a temperatura de maneira menos intensa.

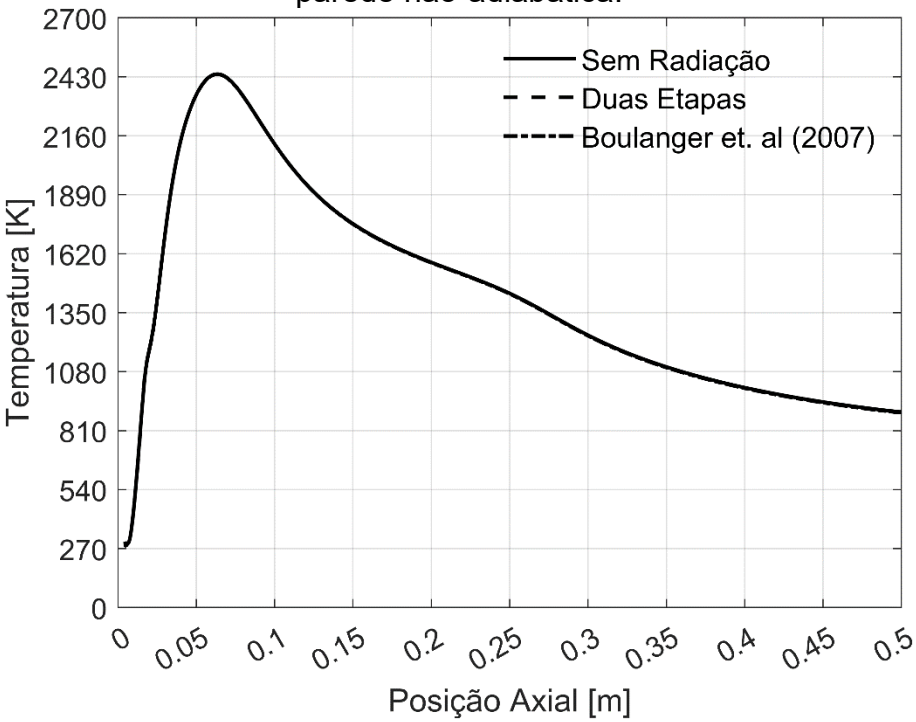
Pela análise da fração mássica realizada anteriormente para os dois modelos, já era esperado que o efeito da absorção de radiação para o modelo de três equações seria maior em comparação ao de duas etapas. O efeito da inclusão da interação da radiação das partículas com o gás não é observado de maneira intensa no reator de parede não-adiabática. Já que as temperaturas são naturalmente menores ao longo do reator, as quantidades de negro de fumo formadas são menores, causando menos efeito na inclusão do termo de radiação.

Figura 48. Perfil de temperatura para os modelos estudados no reator de parede adiabática.



Fonte: autoria própria (2022).

Figura 49. Perfil de temperatura para os modelos estudados no reator de parede não-adiabática.

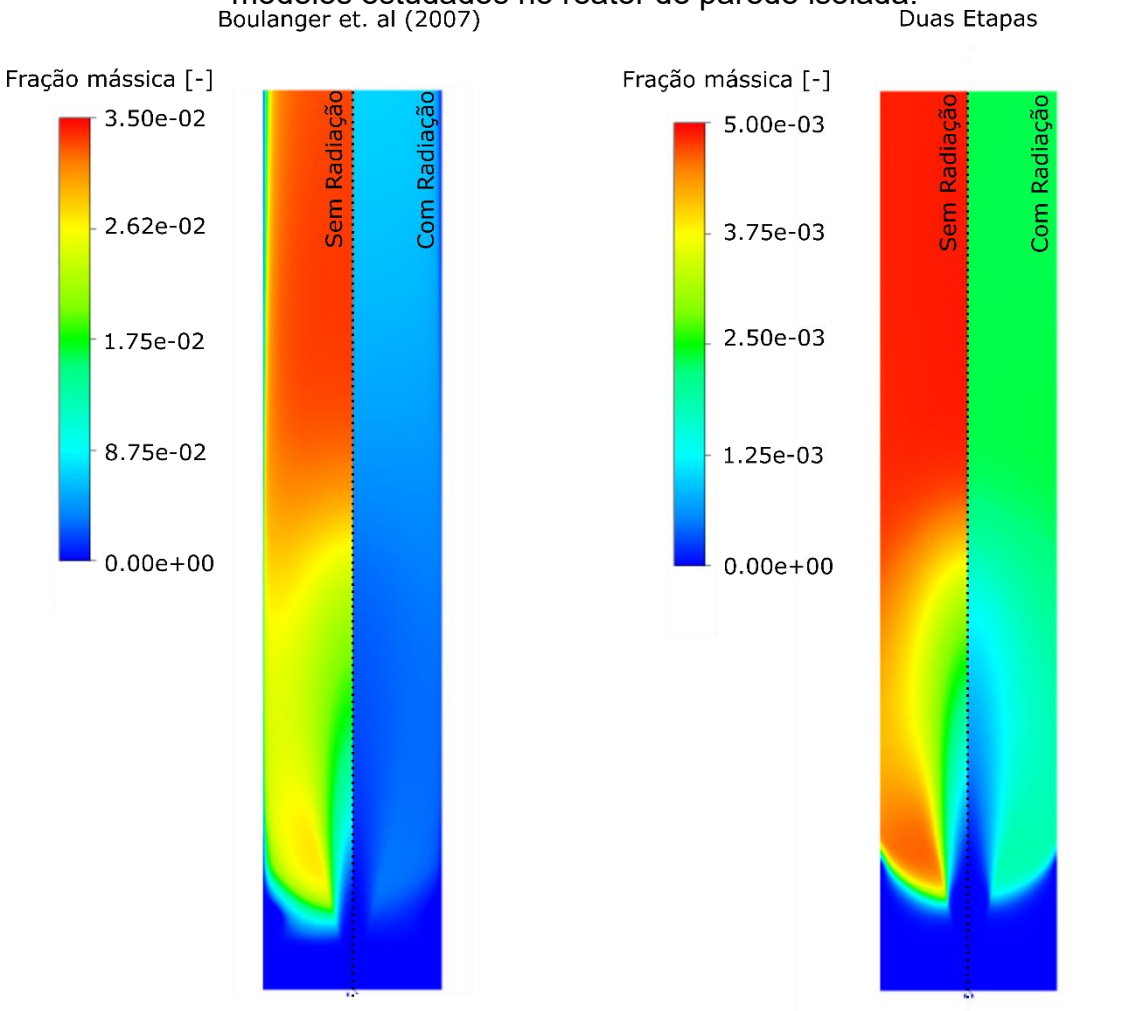


Fonte: autoria própria (2022).

Mais adiante, na Figura 50 são apresentados os mapas de fração mássica para os dois modelos, no reator isolado. Para o modelo de três equações, a negligência da radiação das nanopartículas superestima a fração mássica ao longo do reator em até quatro vezes, alcançando valores de 0,035. Já no modelo de duas etapas, a desconsideração da radiação tem um efeito menos severo, aumentando a fração mássica de negro de fumo produzida no reator em duas vezes.

Para o reator não isolado, a fração mássica é reduzida, produzindo efeitos mínimos no perfil de temperatura e fração mássica quando a radiação é negligenciada.

Figura 50. Contornos de frações mássicas de negro de fumo para os dois modelos estudados no reator de parede isolada.



Fonte: autoria própria (2022).

6. CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as conclusões do presente estudo levando em consideração a modelagem matemática proposta para simular o processo de pirólise em *spray* flamejante e a formação de negro de fumo no reator.

Primeiramente, a estimativa de um coeficiente convectivo para troca térmica entre o reator e o ambiente externo pode ser utilizada nas simulações. O estudo indica que o valor calculado fornece uma boa aproximação em relação ao resultado usando uma malha mais extensa com mais elementos, em busca de simular este ambiente externo.

Analisando os resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que a produção de negro de fumo em um reator isolado (parede adiabática) é favorecida pelas altas temperaturas ao longo do reator. Os modelos estudados são sensíveis, principalmente, aos mecanismos de nucleação e ramificação de núcleos. O parâmetro limite de nucleação foi estudado, indicando que pode servir inclusive como um valor ajustável com validação experimental adequada.

O modelo de três equações utilizado é capaz de calcular o diâmetro médio das partículas em cada ponto do domínio computacional, em contraste com o modelo de duas etapas que assume um tamanho constante de 22 nm. Esta hipótese é altamente restritiva, visto que usando um modelo adequado para descrição da população de partículas, os tamanhos chegam à 80 nm e a dinâmica de formação e coagulação de partículas é totalmente diferente. A comparação entre os resultados de diâmetro médio para o reator isolado e não-isolado mostram que o controle das condições operacionais afeta diretamente o tamanho das partículas formadas, sendo estas pouco sensíveis as quantidades de negro de fumo produzidas.

A consideração de um modelo de radiação adequado se mostra altamente impactante nos resultados de fração mássica de negro de fumo e temperatura do reator de parede isolada. Para o caso de reator não-isolado, as frações mássicas calculadas pelos dois modelos são pequenas, tendo pouco impacto nos perfis de temperatura e fração mássica.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

A seguir, são apresentadas sugestões para trabalhos futuros que tornem a pesquisa acerca do tema da produção de negro de fumo em reatores FSP:

- estudar a formação de negro de fumo usando um modelo de balanço populacional polidisperso, como proposto nos trabalhos de Zucca et al. (2006) e Marchisio e Barresi (2009);
- validar experimentalmente a modelagem matemática do processo FSP e da formação de negro de fumo estudadas neste trabalho;
- calibrar experimentalmente os parâmetros necessários para adequação da modelagem matemática proposta;
- estudar e implementar as reações de decomposição do p-xileno, com o objetivo de calcular a concentração de acetileno dentro do reator, principal precursor do negro de fumo citado na literatura;
- generalizar ou propor modelos de nucleação e crescimento superficial de *carbon black* para diferentes combustíveis, visto que todos são parametrizados em função da concentração de acetileno;
- avaliar novas condições operacionais e geométricas do reator.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCORSI, J.; YU, M. Carbon black. In: PRITCHARD, G. (Ed.). **Polymer Science and Technology Series**. 1. ed. Dordrecht: Springer, 1998. v. 1p. 153–161.

ALCÁNTARA, R. et al. Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, v. 3, n. 11, p. 639–642, 1 nov. 2001.

ANSYS. **ANSYS Fluent Theory Guide**. Canonsburg: ANSYS Inc., USA, 2013.

ANSYS. **ANSYS Fluent User's Guide**. Canonsburg: ANSYS Inc., USA, 2021.

BASTIANI, F. H. et al. Modeling the carbon black production in enclosed FSP reactor. **7th World Congress on Momentum, Heat and Mass Transfer**. Abril, 2022.

BIANCHI NETO, P. et al. Combustion kinetic analysis of flame spray pyrolysis process. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 129, n. Abril, p. 17–27, 2018.

BIANCHI NETO, P. et al. Modelling polydisperse nanoparticle size distributions as produced via flame spray pyrolysis. **Powder Technology**, v. 370, p. 116–128, jun. 2020.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de Transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

BOCKHOLT, H.; HASELRIEDER, W.; KWADE, A. Intensive powder mixing for dry dispersing of carbon black and its relevance for lithium-ion battery cathodes. **Powder Technology**, v. 297, p. 266–274, 1 set. 2016.

BOTERO, M. L. et al. Experimental and numerical study of the evolution of soot primary particles in a diffusion flame. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 37, n. 2, p. 2047–2055, 1 jan. 2019.

BOULANGER, J. et al. An improved soot formation model for 3D diesel engine simulations. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 129, n. 3, p. 877–894, 1 jul. 2007.

BROOKES, S. J.; MOSS, J. B. Predictions of soot and thermal radiation properties in confined turbulent jet diffusion flames. **Combustion and Flame**, v. 116, n. 4, p. 486–503, 1999.

CALCOTE, H. F.; MANOS, D. M. Effect of molecular structure on incipient soot formation. **Combustion and Flame**, v. 49, n. 1–3, p. 289–304, 1983.

CAMENZIND, A. et al. Luminescence and crystallinity of flame-made Y2O3:Eu3+ nanoparticles. **Advanced Powder Technology**, v. 18, n. 1, p. 5–22, 2007.

CELIK, I. B. et al. Procedure for estimation and reporting of uncertainty due to discretization in CFD applications. **Journal of Fluids Engineering, Transactions of the ASME**, v. 130, n. 7, p. 0780011–0780014, 1 jul. 2008.

CHAN, M.; DAS, S.; REITZ, R. D. Modeling multiple injection and EGR effects on diesel engine emissions. **SAE Technical Papers**, 1997.

CHENG, P. Two-dimensional radiating gas flow by a moment method. **https://doi.org/10.2514/3.2645**, v. 2, n. 9, p. 1662–1664, 17 maio 2012.

CIOBANU, M.; LEPADATU, A.-M.; ASAFTEI, S. Chemical and Electrochemical Studies of Carbon Black Surface by Treatment with Ozone and Nitrogen Oxide. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, p. S252–S257, 1 jan. 2016.

DA SILVEIRA NETO, A. **Escoamentos Turbulentos: Análise Física e Modelagem Teórica**. 1. ed. Uberlândia: Composer, 2020.

DONNET, J. B.; BANSAL, R. C.; WANG, M.-J. **Carbon Black: Science and Technology**. 2. ed. New York, USA: Marcel Dekker, 1993.

EBNER, E. et al. Carbon blacks for lead-acid batteries in micro-hybrid applications e Studied by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. **Journal of Power Sources**, v. 222, p. 554–560, 15 jan. 2013a.

EBNER, E. et al. Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro-hybrid applications. **Journal of Power Sources**, v. 239, p. 483–489, 1 out. 2013b.

FAN, Y.; FOWLER, G. D.; ZHAO, M. **The past, present and future of carbon black as a rubber reinforcing filler – A reviewJournal of Cleaner Production**Elsevier Ltd, , 20 fev. 2020.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introdução à Mecânica dos Fluidos**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FRENKLACH, M. et al. Detailed kinetic modeling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene. **Symposium (International) on Combustion**, v. 20, n. 1, p. 887–901, 1 jan. 1985.

FRENKLACH, M. A Unifying Picture of Gas-Phase Formation and Growth of PAH, Soot, Diamond, and Graphite. **Physical Inorganic Chemistry**, v. 22, n. 45, 12 nov. 1991.

FRENKLACH, M.; WANG, H. Detailed modeling of soot particle nucleation and growth. **Symposium (International) on Combustion**, v. 23, n. 1, p. 1559–1566, 1991.

FRENKLACH, M.; WANG, H. Detailed Mechanism and Modeling of Soot Particle Formation. In: H., B. (Ed.). . **Soot Formation in Combustion**. 59. ed. Berlim: Springer Berlin Heidelberg, 1994. v. 1p. 165–192.

FRENKLACH, M.; WARNATZ, J. Detailed Modeling of PAH Profiles in a Sooting Low-Pressure Acetylene Flame. **Combustion Science and Technology**, v. 51, n. 4–6, p. 265–283, fev. 1987.

FUSCO, A.; KNOX-KELECY, A. L.; FOSTER, D. E. **Application of a phenomenological soot model for diesel engine combustion**. The 3rd International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines. **Anais**...Yokohama: 1994.

GOSMAN, A. D.; IOANNIDES, E. Aspects of Computer Simulation of Liquid-Fueled Combustors. **https://doi.org/10.2514/3.62687**, v. 7, n. 6, p. 482–490, 23 maio 2012.

GRÖHN, A. J. et al. Scale-up of nanoparticle synthesis by flame spray pyrolysis: The high-temperature particle residence time. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 26, p. 10734–10742, 2014.

HALL, R. J.; SMOOKE, M. D.; COLKET, M. B. Predictions of Soot Dynamics in Opposed Jet Diffusion Flames. In: **Physical & Chemical Aspects of Combustion: A Tribute to Irvin Glassman**. 1. ed. Flórida, USA: CRC Press, 1997. v. 4p. 189–229.

HAYNES, B. S.; WAGNER, H. GG. Soot formation. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 7, n. 4, p. 229–273, jan. 1981.

HIROYASU, H.; KADOTA, T.; ARAI, M. Development and Use of a Spray Combustion Modeling to Predict Diesel Engine Efficiency and Pollutant Emissions : Part 1 Combustion Modeling. **Bulletin of JSME**, v. 26, n. 214, p. 569–575, 1983.

INCROPERA, F. P. et al. **Fundamentos deTransferência de Calor e de Massa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2008.

JENSEN, D. E. Prediction of soot formation rates: a new approach. **Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 338, n. 1614, p. 375–396, 28 jun. 1974.

JIA, Y. et al. Microfluidic fabrication of hierarchically porous superconductive carbon black/graphene hybrid fibers for wearable supercapacitor with high specific capacitance. **Electrochimica Acta**, v. 354, p. 136731, 10 set. 2020.

JIANG, G. et al. Pyrolytic carbon black-derived porous carbon with spherical skeleton as recovered and enduring electrode material for supercapacitor. **Journal of Energy Storage**, v. 44, p. 103372, 1 dez. 2021.

JOHANSSON, K. O. et al. Resonance-stabilized hydrocarbon-radical chain reactions may explain soot inception and growth. **Science**, v. 361, n. 6406, p. 997–1000, 7 set. 2018.

JOSSEN, R. et al. Criteria for Flame-Spray Synthesis of Hollow, Shell-Like, or Inhomogeneous Oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 6, p. 1388–1393, 1 jun. 2005.

JÜNGST, N. **Relatório Final de Atividades**. Blumenal: [s.n.].

KENNEDY, I. M. Models of soot formation and oxidation. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 23, n. 2, p. 95–132, jan. 1997.

KENNEDY, I. M.; KOLLMANN, W.; CHEN, J. Y. A model for soot formation in a laminar diffusion flame. **Combustion and Flame**, v. 81, n. 1, p. 73–85, 1 jul. 1990.

KHAN, I. M.; GREEVES, G. **International Seminar**. Trogir, Yugoslavia: 1973.

KHAN, I. M.; GREEVES, G. Method for calculating the formation and combustion of soot in diesel engines. In: **Heat Transfer in Flames**. Washington DC: Scripta Book Co (Adv in Therm Eng, 2), 1974.

KHAN, I. M.; GREEVES, G.; PROBERT, D. M. **Air Pollution Control in Transport Engines**. London: The Institution of Mechanical Engineers, 1971.

KHODABAKHSHI, S.; FULVIO, P. F.; ANDREOLI, E. **Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessingCarbon**Elsevier Ltd, , 1 jun. 2020.

KHOLGHY, M. R.; DEROSA, V. G. Morphology, composition and optical properties of jet engine-like soot made by a spray flame. **Combustion and Flame**, v. 231, p. 111480, 1 set. 2021.

KOLLMANN, W. et al. Application of a Soot Model to a Turbulent Ethylene Diffusion Flame. In: BOCKHORN, H. (Ed.). . **Soot Formation in Combustion**. 1. ed. Berlim: Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. v. 59p. 503–526.

LEUNG, K. M.; LINDSTEDT, R. P.; JONES, W. P. A simplified reaction mechanism for soot formation in nonpremixed flames. **Combustion and Flame**, v. 87, n. 3–4, p. 289–305, 1 dez. 1991.

LINDSTEDT, P. R. Simplified soot nucleation and surface growth steps for non-premixed flames. **Springer Series in Chemical Physics**, n. 59, p. 417–441, 1994.

MÄDLER, L. et al. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. **Journal of Aerosol Science**, v. 33, n. 2, p. 369–389, 2002.

MÄDLER, L.; STARK, W. J.; PRATSINIS, S. E. Flame-made ceria nanoparticles. **Journal of Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1356–1362, 2002.

MAGNUSSEN, B. On the structure of turbulence and a generalized eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow. 12 jan. 1981.

MAGNUSSEN, B. F. et al. Effects of turbulent structure and local concentrations on soot formation and combustion in C2H2 diffusion flames. **Symposium (International) on Combustion**, v. 17, n. 1, p. 1383–1393, 1 jan. 1979.

MAGNUSSEN, B. F.; HJERTAGER, B. H. On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. **Symposium (International) on Combustion**, v. 16, n. 1, p. 719–729, jan. 1977.

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, jan. 2009.

MAZZEI, L. et al. Modelling soot production and thermal radiation for turbulent diffusion flames. **Energy Procedia**, v. 126, p. 826–833, 2017.

MEHTA, P. S.; DAS, S. A correlation for soot concentration in diesel exhaust based on fuel-air mixing parameters. **Fuel**, v. 71, n. 6, p. 689–692, 1 jun. 1992.

MEIERHOFER, F.; FRITSCHING, U. Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Flame Sprays: Review on Process Technology, Modeling, and Diagnostics. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 7, p. 5495–5537, 1 abr. 2021.

MEIERHOFER, F.; MÄDLER, L.; FRITSCHING, U. Nanoparticle evolution in flame spray pyrolysis—Process design via experimental and computational analysis. **AIChE Journal**, v. 66, n. 2, p. 1–14, 20 fev. 2020.

MOFAKHAM, A. A.; AHMADI, G. On random walk models for simulation of particle-laden turbulent flows. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 122, p. 103157, 1 jan. 2020.

MORSI, S. A.; ALEXANDER, A. J. An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 55, n. 2, p. 193–208, 26 set. 1972.

MOSS, J. B. Modelling Soot Formation for Turbulent Flame Prediction. In: BOCKHORN, H. (Ed.). . **Springer Series in Chemical Physics**. Berlim: Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. v. 59p. 551–568.

MOSS, J. B.; STEWART, C. D.; SYED, K. J. Flowfield modelling of soot formation at elevated pressure. **Symposium (International) on Combustion**, v. 22, n. 1, p. 413–423, jan. 1989.

MOSS, J. B.; STEWART, C. D.; YOUNG, K. J. Modeling soot formation and burnout in a high temperature laminar diffusion flame burning under oxygen-enriched conditions. **Combustion and Flame**, v. 101, n. 4, p. 491–500, 1 jun. 1995.

MOUKALLED, F.; MANGANI, L.; DARWISH, M. **The finite volume method in computational fluid dynamics : An Advanced Introduction with OpenFOAM and Matlab**. 1. ed. [s.l.] Springer International Publishing, 2016.

MUELLER, R. et al. Zirconia Nanoparticles Made in Spray Flames at High Production Rates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, n. 2, p. 197–202, fev. 2004.

NAGLE, J.; STRICKLAND-CONSTABLE, R. F. Oxidation of Carbon Between 1000–2000°C. **Proceedings of the Fifth Conference on Carbon**, v. 348, n. 1958, p. 154–164, 1962.

NAM, K.-H. et al. Superior carbon black: High-performance anode and conducting additive for rechargeable Li- and Na-ion batteries. **Chemical Engineering Journal**, v. 417, p. 129242, 1 ago. 2021.

NASERI, A.; THOMSON, M. J. Development of a numerical model to simulate carbon black synthesis and predict the aggregate structure in flow reactors. **Combustion and Flame**, v. 207, p. 314–326, 2019.

NORILER, D. et al. Influence of atomization and spray parameters on the flame spray process for nanoparticle production. **Atomization and Sprays**, v. 24, n. 6, p. 495–524, 2014a.

NORILER, D. et al. Numerical Simulation of Flame Spray Pyrolysis Process for Nanoparticle productions: effects of 2d and 3d approaches. **ASME**, p. 1–9, 2014b.

OKOYE, C. O. et al. Manufacturing of carbon black from spent tyre pyrolysis oil – A literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, p. 123336, 2021.

OLSON, D. B.; PICKENS, J. C.; GILL, R. J. The effects of molecular structure on soot formation II. Diffusion flames. **Combustion and Flame**, v. 62, n. 1, p. 43–60, out. 1985.

OMIDVARBORNA, H.; KUMAR, A.; KIM, D. S. Recent studies on soot modeling for diesel combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 48, p. 635–647, 2015.

ORBEGOSO, E. M.; FIGUEIRA DA SILVA, L. F.; SERFATY, R. Comparative study of thermal radiation properties models in turbulent non-premixed sooting combustion. **http://dx.doi.org/10.1080/10407782.2015.1052318**, v. 69, n. 2, p. 166–179, 17 jan. 2015.

PRADO, M. V. **Modelagem e simulação da produção de negro de fumo em reatores FSP**. [s.l: s.n.].

ROACHE, P. J. Perspective: A Method for Uniform Reporting of Grid Refinement Studies. **Journal of Fluids Engineering**, v. 116, n. 3, p. 405–413, 1 set. 1994.

SAFFARIPOUR, M. et al. Experimental investigation and detailed modeling of soot aggregate formation and size distribution in laminar coflow diffusion flames of Jet A-1, a synthetic kerosene, and n-decane. **Combustion and Flame**, v. 161, n. 3, p. 848–863, 2014.

SAZHIN, S. S. An approximation for the absorption coefficient of soot in a radiating gas. **Fluent Europe**, 1994.

SEBOK, E. B.; TAYLOR, R. L. Carbon Blacks. In: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2001. v. 24p. 902–906.

SEMENOV, N. N. **Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity**. [s.l.] Elsevier, 1958.

SKILLAS, G. et al. Simulation of particulates in a carbon black reactor. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 7, n. 1, p. 15–27, 2005.

SUROVIKIN, V. F. 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. **Solid Fuel Chemistry**, 1976.

TAKAHASHI, F.; GLASSMAN, I. Sooting Correlations for Premixed Flames. **Combustion Science and Technology**, 1984.

TEOH, W. Y.; AMAL, R.; MÄDLER, L. Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1324–47, ago. 2010.

TESNER, P. A.; SMEGIRIOVA, T. D.; KNORRE, V. G. Kinetics of dispersed carbon formation. **Combustion and Flame**, v. 17, n. 2, p. 253–260, 1 out. 1971.

TREE, D. R.; SVENSSON, K. I. Soot processes in compression ignition engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 3, p. 272–309, 1 jun. 2007.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method**. 2. ed. [s.l.] Pearson, 2007.

WANG, C. et al. Characterisation of soot particle size distribution through population balance approach and soot diagnostic techniques for a buoyant non-premixed flame. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, n. 1, p. 112–128, 1 fev. 2020.

WATSON, A. Y.; VALBERG, P. A. Carbon black and soot: Two different substances. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 62, n. 2, p. 218–228, 2001.

W.E. RANZ; W.R. MARSHALL. Evaporations from Drops 1. **Chem. Eng. Prog.**, v. 3, n. 48, p. 141–146, 1952.

WEN, Z. et al. Modeling soot formation in turbulent kerosene/air jet diffusion flames. **Combustion and Flame**, v. 135, n. 3, p. 323–340, 1 nov. 2003.

WU, X. et al. Boosting the electrochemical performance of lithium-sulfur batteries by using a carbon black/LiMn2O4-modified separator. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 835, p. 155251, 15 set. 2020.

XIA, G. et al. Catalytic FeP decorated carbon black as a multifunctional conducting additive for high-performance lithium-sulfur batteries. **Carbon**, v. 172, p. 96–105, 1 fev. 2021.

YAWS, C. L. **Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons**. 2. ed. Oxford, UK: Elsevier, 2014.

YAWS, C. L. **The Yaws Handbook of Physical Properties for Hydrocarbons and Chemicals**. 2. ed. Oxford, UK: Elsevier, 2015.

YUAN, H. et al. Study on soot nucleation and growth from PAHs and some reactive species at flame temperatures by ReaxFF molecular dynamics. **Chemical Engineering Science**, v. 195, p. 748–757, 23 fev. 2019.

ZHAO, F.; YANG, W.; YU, W. A progress review of practical soot modelling development in diesel engine combustion. **Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)**, v. 7, n. 3, p. 269–281, 2020.

ZUCCA, A. et al. Implementation of the population balance equation in CFD codes for modelling soot formation in turbulent flames. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 1, p. 87–95, 1 jan. 2006.

APENDICE I – FUNÇÕES DEFINIDAS PELO USUÁRIO

Nesta seção, é apresentada a função definida pelo usuário para implementar o modelo de formação de negro de fumo proposto por Boulanger et al. (2007), adaptado para o processo FSP no trabalho de Prado (2020).

Para definir termos fontes de escalares adicionais, foi necessário usar variáveis como massa específica, temperatura e pressão das células computacionais. O *Fluent* possui definições específicas para retornar o valor de cada variável da célula, as definições utilizadas nesta UDF são:

- C_R(c,t) : massa específica na célula c e no *thread* t;
- C_P(c,t) : pressão estática na célula c e no *thread* t ;
- C_T(c,t): temperatura na célula c e no *thread* t;
- C_O(c,t) : taxa específica de dissipação na célula c e no *thread* t;
- C_MU_T(c,t): viscosidade turbulenta na célula c e no *thread* t;
- C_YI(c,t,i) : Fração mássica da espécie “i” na *thread* t;
- C_UDSI(c,t,i) : escalar “i” definido pelo usuário na célula c e no *thread* t;
- C_UDMI(c,t,i) : memória “i” definida pelo usuário na célula c e no *thread* t.

A adaptação realizada no modelo proposto por Boulanger, consiste na inclusão de um termo de crescimento superficial e uma equação adicional para a concentração de partículas de *soot* N (partículas·m^{-3}). Assim três escalares são usados para implementação do modelo: i) concentração de núcleos radicais; ii) fração mássica de negro de fumo; e iii) concentração volumétrica de partículas. Adicionalmente, são definidas 14 memórias para armazenamento de dados relevantes sobre o modelo, que são analisados e discutidos no trabalho.

Ao longo do código são definidos os termos fontes dos escalares, suas difusividades, a absortividade do negro de fumo (pelo modelo de Sazhin (1994)) e funções auxiliares. Para tanto, são usadas algumas funções dentro da UDF:

- DEFINE_SOURCE: função usada para definir o termo fonte da equação de um escalar definido pelo usuário;

- DEFINE_WSGGM_ABS_COEFFICIENT: função definida pelo usuário para retornar um novo coeficiente de absorção do método WSGGM;
- DEFINE_DIFFUSIVITY: função usada para definir a difusividade do escalar definido pelo usuário;
- DEFINE_ON_DEMAND: função que o usuário pode executar dentro do *Fluent*. Geralmente definida para inicialização e pós processamento de informações relevantes;
- DEFINE_AT_END: função definida para zerar todos os escalares calculados com valor menor que zero, ao fim da iteração.

Em seguida, é apresentado o código da UDF escrito pelo autor para cálculo dos escalares definidos dentro do *software ANSYS Fluent 19.2*.

```
#include "udf.h"
#include "mem.h"
#include "prop.h"
#include "math.h"
#include "sg_mem.h"
#include "materials.h"

/******************Escalares definidos nesta UDF*******************/
/*            Concentração Numérica dos Núcleos (Escalar 0)
*/
/*                       Fração Mássica (Escalar 1)
*/
/*           Concentração Numérica das Partículas (Escalar 2)
*/
/********************DECLARAÇÃO DAS CONSTANTES**********************/
/*******************************************************************/

real R = 8314.4598;                /* Cte universal dos gases
                                    (kg*m^2)/(s^2*kmol*K) */
real Na = 6.022141e26;             /* Número de Avogadro (#/kmol) */
real M_F = 106.167;                /* Massa molar do combustível
(kg/kmol) */
real M_C = 12.0;                   /* Massa molar do carbono (kg/kmol) */
real m = 8.0;                      /* Número de átomos carbono na
                                       molécula de combustível*/
real pi = 3.1415926;               /* pi */
real D_0 = 1.0e-9;                 /* Diâmetro de uma partícula nascente
                                       (m) */
real rho_s = 1900.0;               /* Massa específica negro de fumo
                                   (kg/m^3) */
real a_0 = 2.32e17;                /* Fator pré exponencial para a
                                       formação de núcleos
                                       [(1e+15 partículas)/s] */
```

```
real T_a = 90000.0;            /* Temperatura de ativação para a
                                  formação de núcleos relacionada a
                                  energia de quebra das ligações (K) */
real a = 1.0e+5;               /* Tempo característico de partículas
                                  primárias formadas a partir dos
                                  radicais (1/s) */
real b = 8.0e-14;              /* Coef. de terminação dos núcelos pela
                                  colisão com partículas de soot
                                  [m^3/(#*s)] */
real F = 100.0;                /* Parâmetro da reação por ramificação
                                  em cadeia (1/s) */
real g_0 = 1.0e-15;            /* Terminação das partículas de soot
                                  [m^3/(#*s)] */
real A_comb = 4.0;                /* Cte de Magnussen para combustão */
real k_coag = 1.05e-12;        /* Parâmetro de coagulação
                                  [m^(2.5)/(s*K^(0.5))]*/
real k_a_const = 1.973847e-3; /* Parâmetro de reação em oxigênio
                                  [kmol/(m^2*s*Pa)] */
real k_b_const = 4.40168e-7;       /* Parâmetro de reação em oxigênio
                                  [kmol/(m^2*s*Pa)] */
real k_z_const = 2.10215e-4;   /* Parâmetro de reação em oxigênio
                                  (1/Pa) */
real k_t_const = 1.51e6;       /* Parâmetro de reação em oxigênio
                                  [kmol/(m^2*s)]*/
real eps1 = 1.0e-8;            /* Valor mínimo para a fração mássica */
real eps2 = 1.0e-10;           /* Valor mínimo da taxa de nucleação  */
                               /* para que o mecanismo de ramificao  */
                               /*         seja considerado           */
real B_1 = 1232.4;             /* Constante B do modelo de Sazhin
                                  [m^2/kg]*/

real C_1 = 4.8e-4;             /* Constante C do modelo de Sazhin
                                  [K^-1]*/

real T_inf = 300.0;            /* Temperatura do ambiente radioativo
                                  [K]*/



/*********************************************************************
*/
/***TERMO FONTE DA CONCENTRAÇÃO NUMÉRICA DOS NÚCLEOS DE NEGRO DE
FUMO**/
/*********************************************************************
*/

DEFINE_SOURCE(nuclei_nc_src,c,t,dS,eqn)
{
 real dndt;            /* Termo fonte da eq. de transporte para a
                          concentração numérica núcleos de soot
                          [#/(m^3*s)] */
 real N_soot;          /* Concentração numérica normalizada das
                          partículas de soot (#/m^3) */
 real C_Fuel;          /* Concentração molar do combustível (kmol/m^3)
*/
 real C_Fuel_Mass;     /* Concentração mássica do combustível (kg/m^3)
*/
```

```
 real n_nuclei;        /* Concentração numérica de núcleos (#/m^3) */
 real nuclei_form1;    /* Formação espontânea de núcleos [#/(m^3*s)] */
 real nuclei_form2;    /* Formação de núcleos por mecanimos de reações
                          em cadeia [#/(m^3*s)] */
 real nuclei_term;     /* Terminação dos núcleos pelas partículas de
soot
                          [#/(m^3*s)] */
 real nuclei_oxi;      /* Oxidação dos núcleos [#/(m^3*s)] */
 real term;            /* Termo entre zero e um da taxa de oxidação */
 real epsilon_k;       /* Razão entre taxa da dissipação da energia
                          cinética turbulenta e a energia cinética
                          turbulenta (1/s) */
 real f_t;             /* Fator sensível a temperatura */


 if(C_UDSI(c,t,0) <= 0.) { C_UDSI(c,t,0) = 0.; }
 if(C_UDSI(c,t,1) <= 0.) { C_UDSI(c,t,1) = 0.; }
 if(C_UDSI(c,t,2) <= 0.) { C_UDSI(c,t,2) = 0.; }

/*--------------------------------------------------------------------
*/
/*        Cálculo dos parâmetros necessários para o cálculo do
*/
/*            termo fonte da concentração numérica de soot
*/
/*--------------------------------------------------------------------
*/

 n_nuclei = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,0);
 N_soot = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,2);

/*--------------------------------------------------------------------
*/
/*        Considerando a fração mássica do combustível igual a
*/
/*      zero nas regiões onde a fração mássica é menor que 1e-08
*/
/*--------------------------------------------------------------------
*/

 C_Fuel_Mass = 0.;
 if (C_YI(c,t,4) >= eps1)
 {
  C_Fuel_Mass = (C_YI(c,t,4)*C_R(c,t));  /* (kg/m^3) */
 }
 C_Fuel = C_Fuel_Mass/M_F;               /* (kmol/m^3) */

/*--------------------------------------------------------------------
*/
/*             Cálculo dos termos de formação e terminação
*/
/*--------------------------------------------------------------------
*/

 nuclei_form1 = (a_0*C_Fuel_Mass*exp((-(T_a))/(C_T(c,t))));
/* Formação
 espontânea de núcleos radicais fora das moléculas do combustível
```

```
 [#/(m^3*s)] */
 nuclei_form2 = F*n_nuclei; /* Formação de núcleos radicais por
 mecanismos de reações em cadeias [#/(m^3*s)] */

/*-------------------------------------------------------------------
*/
/*   Negligenciando as reações de ramificação em cadeia dos núcleos
*/
/*         nas regiões onde a taxa de nucleação é menor que        */
/*   "eps2" para prevenir acúmulo de núcleos radicais nessas regiões
*/
/*-------------------------------------------------------------------
*/

 if(nuclei_form1 <= eps2)
 {
  nuclei_form2 = 0.;
 }
 nuclei_term = g_0*N_soot*n_nuclei*(1.e+15);
 epsilon_k = 0.09*C_O(c,t);
 term = (C_YI(c,t,1)/((C_UDSI(c,t,1)*2.6667)+(C_YI(c,t,4)*3.17)));
 f_t = 1.-exp((-(C_T(c,t)))/1800.);

/*-------------------------------------------------------------------
*/
/*          Determinação da equação governante para a oxidação
*/
/*           (função da fração mássica de oxigênio disponível)
*/
/*-------------------------------------------------------------------
*/

 if(term<1.)    /* combustão incompleta */
 {
  nuclei_oxi = A_comb*n_nuclei*epsilon_k*term*(f_t);  /* Considera R2
*/
 }
 else
 {
  nuclei_oxi = A_comb*n_nuclei*epsilon_k*(f_t); /* Considera R1.
Redução
  da concentração de núcleos radicais devido a oxidação por oxigênio
  [#/(m^3*s)] */
 }

/*-------------------------------------------------------------------
*/
/*            Cálculo do termo fonte da concentração numérica
*/
/*                     dos núcleos de negro de fumo
*/
/*-------------------------------------------------------------------
*/

 dndt = nuclei_form1+nuclei_form2-nuclei_term-nuclei_oxi; /*
 [#/(m^3*s)] */
```

```
/* Armazenamento dos termos em memórias definidas pelo usuario */

 C_UDMI(c,t,0) = nuclei_form1; /* Formação 1 dos núcleos [#/(kg*s)] */
 C_UDMI(c,t,1) = nuclei_form2; /* Formação 2 dos núcleos [#/(kg*s)] */
 C_UDMI(c,t,2)= nuclei_term;   /* Terminação dos núcleos [#/(kg*s)] */
 C_UDMI(c,t,3)= nuclei_oxi;   /* Oxidação dos núcleos [#/(kg*s)] */

dS[eqn] = 0.;
return dndt;
}


/************************************************************************
*/
/************TERMO FONTE DA FRAÇÃO MÁSSICA DO NEGRO DE
FUMO************/
/************************************************************************
*/

DEFINE_SOURCE(soot_mf_src,c,t,dS,eqn)
{
 real dydt;            /* Termo fonte da eq. de transporte para a
fração
                          mássica de soot [kg/(m^3*s)] */
 real KG_incep;        /* Descreve a frequência de colisão entre
                          partículas de soot e moléculas do HC
                          (m^3*kg)/(kmol*s) */
 real N_soot;          /* Concentração numérica de partículas de soot
                          (#/m^3) */
 real n_nuclei;        /* Concentração numérica de núcleos (#/m^3) */
 real C_Fuel;          /* Concentração molar do combustível (kmol/m^3)
*/
 real C_a;             /* Massa da partícula de soot na nucleação (kg)
*/

 real V_p;             /* Volume da partícula de soot (m^3) */
 real D_p;             /* Diâmetro da partícula de soot (m) */
 real A_s;             /* Área superficial da partícula de soot (m^2)
*/

 real S_ox;            /* Termo para a oxidação de soot por O2 e OH
                          [kg/(m^2*s)]*/
 real S_O2;            /* Oxidação por O2 [kg/(m^2*s)] */
 real k_a;             /* Taxa de reação A na oxidação de O2
                          [kmol/(m^2*s*Pa)] */
 real k_b;             /* Taxa de reação B na oxidação de O2
                          [kmol/(m^2*s*Pa)] */
 real k_z;             /* Taxa de reação Z na oxidação de O2 (1/Pa) */
 real k_t;             /* Taxa de reação T na oxidação de O2
                          [kmol/(m^2*s)] */
 real x;               /* Fração de sítios ativos A na superfície */
 real p_O2;            /* Pressão parcial de O2 (Pa) */
 real growth_surface; /* Massa adicionada por crescimento superficial
                          [kg/(m^3*s)] */
 real growth_nuclei;  /* Massa adicionada pelos núcleos [kg/(m^3*s)]
*/
 real growth_oxi;     /* Perda de massa devido a oxidação
```

```
                          [kg/(m^3*s)] */
 real p1;              /* Parâmetros auxiliares */
 real c1;
 real p2;
 real c2;

/*--------------------------------------------------------------------
*/
/*         Desconsiderando os valores negativos dos escalares
*/
/*                        definidos pelo usuário
*/
/*--------------------------------------------------------------------
*/

if(C_UDSI(c,t,0) <= 0.) { C_UDSI(c,t,0) = 0.; }
if(C_UDSI(c,t,1) <= 0.) { C_UDSI(c,t,1) = 0.; }
if(C_UDSI(c,t,2) <= 0.) { C_UDSI(c,t,2) = 0.; }

/*--------------------------------------------------------------------
*/
/*        Cálculo dos parâmetros necessários para o cálculo do
*/
/*                termo fonte da fração mássica de soot
*/
/*--------------------------------------------------------------------
*/

p2 = (8.*R*C_T(c,t))/(pi*M_F);
c2 = ((pi*(pow(D_0,2)))/4.)*M_C*m;
KG_incep = sqrt(p2)*c2;
n_nuclei = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,0)*(1e+15);
N_soot = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,2)*(1e+15);
C_Fuel = (C_YI(c,t,4)*C_R(c,t))/M_F;
C_a = rho_s*(pi/6.)*(pow(D_0,3.));

/*--------------------------------------------------------------------
*/
/*      Cálculo da área superficial, volume e diâmetro de partícula
*/
/*--------------------------------------------------------------------
*/

if(N_soot <= 1.)
     {
      V_p = 0.;
     }
else
     {
      V_p = (((C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,1))/N_soot))*(1./rho_s);
     }
p1 = (6./pi)*V_p;
c1 = 0.33333333333333;
D_p = pow(p1,c1);
A_s = pi*(pow(D_p,2));
```

```
/*-----------------------------------------------------------------------
*/
/*Cálculo do termo de oxidação definido por Nagle-Strickland-
Constable*/
/*-----------------------------------------------------------------------
*/

k_a = k_a_const*exp((-(1.2552e+8))/(R*C_T(c,t)));
k_b = k_b_const*exp((-(6.35968e+7))/(R*C_T(c,t)));
k_z = k_z_const*exp((1.71544e+7)/(R*C_T(c,t)));
k_t = k_t_const*exp((-(4.05848e+8))/(R*C_T(c,t)));
p_O2 = C_YI(c,t,1)*(C_P(c,t)+101325.);
x = 1./(1.+k_t*(C_P(c,t)+101325.)/k_b);
S_O2 = M_C*(((k_a*p_O2*x)/(1.+k_z*p_O2))+k_b*p_O2*(1.-x));
S_ox = S_O2;

/*-----------------------------------------------------------------------
*/
/*             Cálculo dos termos de formação e terminação
*/
/*-----------------------------------------------------------------------
*/

growth_surface = KG_incep*N_soot*C_Fuel;
/* Mecanismo de Crescimento superficial das partículas [kg/(m^3*s)] */
growth_nuclei = C_a*a*n_nuclei;
/* Formação de partículas primárias de soot através dos núcleos
   radicais [kg/(m*s)] */
growth_oxi = S_ox*N_soot*A_s;
/* Oxidação da massa de soot na superfície das partículas de soot
   pelo O2 */

/*-----------------------------------------------------------------------
*/
/*              Prevenindo valores negativos de oxidação
*/
/*-----------------------------------------------------------------------
*/

if(growth_oxi <= 0.)
    {
     growth_oxi = 0.;
    }

/*-----------------------------------------------------------------------
*/
/*      Cálculo do termo fonte da fração mássica de negro de fumo
*/
/*-----------------------------------------------------------------------
*/

dydt = growth_nuclei+growth_surface-growth_oxi;

/* Armazenamento dos termos em memórias definidas pelo usuario */

C_UDMI(c,t,4) = D_p*(1.0e+09);     /* Diâmetro da partícula de soot
                                     (nanometros) */
```

```
C_UDMI(c,t,5) = growth_surface; /* Taxa de crescimento superficial de
                                   soot [kg/(m^3*s)] */
C_UDMI(c,t,6)= growth_nuclei;   /* Taxa de crescimento dos núcleos
                                   kg/(m^3*s)] */
C_UDMI(c,t,7)= growth_oxi;      /* Taxa de oxidação kg/(m^3*s)] */

dS[eqn] = 0.;
return dydt;
}

/************************************************************************
*/
/********TERMO FONTE DA CONCENTRAÇÃO NUMÉRICA DO NEGRO DE
FUMO*********/
/************************************************************************
*/

DEFINE_SOURCE(soot_nc_src,c,t,dS,eqn)
{
 real dNdt;            /* Termo fonte da eq. de transporte para a
                          concentração numérica de soot [#/(m^3*s)] */

 real N_soot;          /* Concentração numérica normalizada das
                          partículas de soot (#/m^3) */

 real n_nuclei;        /* Concentração numérica de núcleos (#/m^3) */
 real coag;            /* Termo de coagulação [#/(m^3*s) */

 real soot_form;       /* Formação de soot fora dos núcleos (#/m^3) */

 real soot_term;       /* Terminação de soot pelos núcleos (#/m^3) */

 real p1;              /* Parâmetros auxiliares */
 real p2;
 real c1;
 real c2;


 if(C_UDSI(c,t,0) <= 0.) { C_UDSI(c,t,0) = 0.; }
 if(C_UDSI(c,t,1) <= 0.) { C_UDSI(c,t,1) = 0.; }
 if(C_UDSI(c,t,2) <= 0.) { C_UDSI(c,t,2) = 0.; }

/*----------------------------------------------------------------------
*/
/*        Cálculo dos parâmetros necessários para o cálculo do
*/
/*            termo fonte da concentração numérica de partículas
*/
/*----------------------------------------------------------------------
*/

 n_nuclei = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,0);
 N_soot = C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,2);

/*----------------------------------------------------------------------
*/
```

```
/*            Cálculo dos termos de formação e terminação
*/
/*--------------------------------------------------------------------
*/

 soot_form = a*n_nuclei;                /* Formação de partículas
 primárias de soot a partir de núcleos radicais [#/(m^3*s)] */
 soot_term = b*n_nuclei*N_soot*(1.e+15); /* Terminação de partículas
 primárias de soot  partir de núcleos radicais (reações com outras
 espécies químicas) [#/(m^3*s)] */

/*--------------------------------------------------------------------
*/
/*                   Cálculo do termo de coagulação
*/
/*--------------------------------------------------------------------
*/

 p1 = (C_R(c,t)*C_UDSI(c,t,1))/rho_s;
 p2 = k_coag*sqrt(C_T(c,t));
 c1 = 0.16666667;
 c2 = 1.83333333;
 coag = p2*pow(p1,c1)*pow(N_soot,c2)*(pow((1.e+15),0.833333));
/* Termo de Coagulação de partículas [#/(m^3*s)] */

/*--------------------------------------------------------------------
*/
/*  Cálculo do termo fonte da concentração numérica de negro de fumo
*/
/*--------------------------------------------------------------------
*/

 dNdt = soot_form-soot_term-coag; /* [#/(m^3*s)] */

/* Armazenamento dos termos em memórias definidas pelo usuário */

C_UDMI(c,t,8) = soot_form; /* Formação das partículas de soot
                              [#/(m^3*s)] */
C_UDMI(c,t,9) = soot_term; /* Terminação das partículas de soot
                              [#/(m^3*s)] */
C_UDMI(c,t,10)= coag;       /* Coagulação das partículas de soot
                              [#/(m^3*s)] */

dS[eqn] = 0.;
return dNdt;
}



/*--------------------------------------------------------------------
*/
/**********DIFUSIVIDADE TURBULENTA DOS ESCALARES
DEFINIDOS*************/
/*--------------------------------------------------------------------
*/
```

```
DEFINE_DIFFUSIVITY(scalar_diff,c,t,i)
{
 real D;
 D = (1e-5)+(C_MU_T(c,t)/0.7); /* Soma da viscosidade molecular e da
 viscosidade turbulenta. N° de Schmidt turbulento 0.7 do Fluent */
 return D;
}



/*---------------------------------------------------------------------
*/
/*           DEFINICAO DO MODELO DE RADIACAO DE NEGRO DE FUMO
*/
/*              CALCULADO VIA COEFICIENTE DE ABSORCAO TOTAL         */
/*                     MODELO DE SAZHIN (1994)                      */
/*---------------------------------------------------------------------
*/

DEFINE_WSGGM_ABS_COEFF(user_wsggm_abs_coeff,c,t,xi,p_t,s,soot_conc,Tce
ll,nb,ab_wsggm,ab_soot)
{
 real a_s;            /* Coeficiente de absorção do negro de fumo */
 real a_g;           /* Coeficiente de absorção do gás */

/*---------------------------------------------------------------------
*/
/*        Cálculo do coeficiente de absorção do negro de fumo
*/
/*---------------------------------------------------------------------
*/
 a_g = *ab_wsggm;
 a_s = B_1*(C_UDSI(c,t,1))*(C_R(c,t))*(1.+C_1*(C_T(c,t)-2000.));

/*---------------------------------------------------------------------
*/
/*             Cálculo do coeficiente de absorção efetivo
*/
/*---------------------------------------------------------------------
*/

 *ab_wsggm = a_s+a_g;
 C_UDMI(c,t,11) = a_s;
 C_UDMI(c,t,12) = a_g;
 C_UDMI(c,t,13) = *ab_wsggm; /* coeficiente de absorção total */
}

/*---------------------------------------------------------------------
*/
/*    Processo de inicialização dos escalares e memorias definidas
*/
/*---------------------------------------------------------------------
*/

DEFINE_ON_DEMAND(init_sim)
{
 Domain *d;Thread *t;cell_t c; d = Get_Domain(1);
```

```
 thread_loop_c(t,d)
 {
  begin_c_loop(c,t)
  {
   C_UDSI(c,t,0)=0.; C_UDSI(c,t,1)=0.; C_UDSI(c,t,2)=0.; /* escalares
*/
   C_UDMI(c,t,0)=0.; C_UDMI(c,t,1)=0.; C_UDMI(c,t,2)=0.; /* memórias
*/
   C_UDMI(c,t,3)=0.; C_UDMI(c,t,4)=0.; C_UDMI(c,t,5)=0.; /* memórias
*/
   C_UDMI(c,t,6)=0.; C_UDMI(c,t,7)=0.; C_UDMI(c,t,8)=0.; /* memórias
*/
   C_UDMI(c,t,9)=0.; C_UDMI(c,t,10)=0.; C_UDMI(c,t,11)=0.; /* memórias
*/
   C_UDMI(c,t,12)=0.; C_UDMI(c,t,13)=0.; C_UDMI(c,t,14)=0.; /*
memórias */
  }
  end_c_loop(c,t)
 }
}


/*---------------------------------------------------------------------
*/
/*--------DEFINIÇÃO DO FLUXO DE CADA ESCALAR DEFINIDO NA SAIDA--------
*/
/*---------------------------------------------------------------------
*/

DEFINE_PROFILE(scalar_profile,t,i)
{
 face_t f;
 cell_t c0; Thread *t0;
 begin_f_loop(f,t)
 {
  c0 = F_C0(f,t); t0 = F_C0_THREAD(f,t);
  if(F_FLUX(f,t) <= 0.0) {F_PROFILE(f,t,i) = 0.0;}
  else {F_PROFILE(f,t,i) = F_FLUX(f,t)*C_UDSI(c0,t0,i);}
 }
 end_f_loop(f,t)
}

/*---------------------------------------------------------------------
*/
/*------------------------ EXECUTE AT END ----------------------------
*/
/*-Este comando faz com que os escalares sejam considerados zero caso-
*/
/*-------sejam calculados valores negativos no domínio de cálculo-----
-*/
/*----------------executado ao fim das iterações --------------------
*/
/*---------------------------------------------------------------------
*/

DEFINE_EXECUTE_AT_END(PositiveScalars)
{
```

```
 Domain *d; Thread *t; cell_t c; d = Get_Domain(1); int i;
 thread_loop_c(t,d)
 {
  begin_c_loop(c,t)
  {
  if (C_UDSI(c,t,0) <= 0.)
        {
        C_UDSI(c,t,0) = 0.0;
        }
  if(C_UDSI(c,t,1) <= 0.)
        {
        C_UDSI(c,t,1) = 0.0;
        }
  if(C_UDSI(c,t,2) <= 0.)
        {
        C_UDSI(c,t,2) = 0.0;
        }
  }
  end_c_loop(c,t)
 }
}

/*---------------------------------------------------------------------
*/
/*    FUNÇAO PARA DEFINIÇAO DOS NOMES DOS ESCALARES E MEMÓRIAS
*/
/*---------------------------------------------------------------------
*/

DEFINE_ON_DEMAND(names)
{
 Set_User_Scalar_Name(0,"Concentracao Numérica de Núcleos [#/kg]");
 Set_User_Scalar_Name(1,"Fracao Mássica de negro de fumo [-]");
 Set_User_Scalar_Name(2,"Concentracao numérica de partículas [#/kg]");
 Set_User_Memory_Name(0,"Taxa de Nucleação [#/(kg.s)] ");
 Set_User_Memory_Name(1,"Taxa de Ramificação [#/(kg.s)]");
 Set_User_Memory_Name(2,"Taxa de Terminação [#/(kg.s)]");
 Set_User_Memory_Name(3,"Taxa de Oxidação de Núcleos [#/(kg.s)]");
 Set_User_Memory_Name(4,"Diametro das partículas de negro de fumo
[nm]");
 Set_User_Memory_Name(5,"Taxa de Crescimento Superficial [1/s]");
 Set_User_Memory_Name(6,"Taxa de formação de negro de fumo [1/s]");
 Set_User_Memory_Name(7,"Taxa de Oxidação [1/s]");
 Set_User_Memory_Name(8,"Taxa de Formação de partículas [#/kg.s)]");
 Set_User_Memory_Name(9,"Taxa de Terminação de partículas [#/kg.s)]");
 Set_User_Memory_Name(10,"Taxa de coagulação de partículas
[#/kg.s)]");
 Set_User_Memory_Name(11,"Coeficiente de absorção do negro de fumo
[1/m]");
 Set_User_Memory_Name(12,"Coeficiente de absorção do gás [1/m]");
 Set_User_Memory_Name(13,"Coeficiente de absorção total [1/m]");
 Set_User_Memory_Name(14,"Memoria vazia - Teste [-]");
}
```