



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**FERNANDA DASSIE RANGEL**

A POLIDISPERSIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS PRODUZIDAS POR PIRÓLISE EM  
*SPRAY* FLAMEJANTE SUJEITAS A NUCLEAÇÃO, AGLOMERAÇÃO E SINTERIZAÇÃO  
SIMULTÂNEAS PELA SOLUÇÃO DE UMA EQUAÇÃO DE BALANÇO POPULACIONAL  
BIVARIADA

CAMPINAS

2019

**FERNANDA DASSIE RANGEL**

A POLIDISPERSIVIDADE DE NANOPARTÍCULAS PRODUZIDAS POR PIRÓLISE EM *SPRAY* FLAMEJANTE SUJEITAS A NUCLEAÇÃO, AGLOMERAÇÃO E SINTERIZAÇÃO SIMULTÂNEAS PELA SOLUÇÃO DE UMA EQUAÇÃO DE BALANÇO POPULACIONAL BIVARIADA

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

Orientador: Prof. Dr. Dirceu Noriler

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA FERNANDA DASSIE RANGEL, E ORIENTADA PELO PROF. DR. DIRCEU NORILER

---

CAMPINAS

2019

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

R163p Rangel, Fernanda Dassie, 1994-  
A polidispersividade de nanopartículas produzidas por pirólise em spray flamejante sujeitas a nucleação, aglomeração e sinterização simultâneas pela solução de uma equação de balanço populacional bivariada / Fernanda Dassie Rangel. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

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

1. Modelo de balanço populacional. 2. Nanopartículas. 3. Fluidodinâmica computacional (CFD). I. Noriler, Dirceu, 1978-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Polydispersity of nanoparticles produced via flame spray pyrolysis subjected to simultaneous nucleation, agglomeration and sintering by the solution of a bivariate population balance equation

**Palavras-chave em inglês:**

Population balance model

Nanoparticle

Computational fluid dynamics - CFD

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Títuloção:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Dirceu Noriler [Orientador]

Marcelo Souza de Castro

Roberto Guardani

**Data de defesa:** 12-07-2019

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

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

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-1967-5476>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7254497337470794>

Dissertação de Mestrado defendida por Fernanda Dassie Rangel e aprovada em 12 de julho de 2019 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Prof. Dr. Dirceu Noriler - Orientador  
FEQ/UNICAMP

---

Prof. Dr. Marcelo Souza de Castro  
FEM/UNICAMP

---

Prof. Dr. Roberto Guardani  
Universidade de São Paulo - USP

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

# AGRADECIMENTOS

Toda trajetória tem desafios. Ao longo desse mestrado, muitas dificuldades vieram, mas se abrandaram graças às pessoas que estiveram ao meu lado e me apoiaram sempre que possível e são à elas os meu mais profundos agradecimentos.

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida e pelas portas que permitiu serem abertas para que eu pudesse chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Andréia e Roberto, pelo apoio incondicional ao longo desse período; por terem compreendido cada feriado em que estive longe. Também agradeço aos meus irmãos, Carla e Roberto Jr. pelo apoio, mesmo que distante. De forma especial, agradeço a minha mãe e irmã, que sempre foram mulheres inspiradoras na minha vida e se fizeram presente em cada etapa da minha vida, torcendo por mim e ouvindo as minhas reclamações quando as coisas não davam certo.

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

Agradeço imensamente ao Prof. Dr. Dirceu pela confiança depositada em mim para a realização desse projeto e pela excelente orientação ao longo deste trabalho, que não seria nem de longe o mesmo sem a sua contribuição.

Tive a sorte de conhecer pessoas fantásticas no período em que estive em Campinas e não poderia deixar de agradecer, porque a vida teria sido bem mais chata sem vocês aqui. Obrigada a todos que fizeram parte deste capítulo da minha vida e que vou sempre me lembrar com muito carinho, principalmente às meninas incríveis que dividiram um lar comigo e se tornaram minha segunda família, sempre estando do meu lado, me apoiando nos momentos difíceis e comemorando cada passo alcançado.

Agradeço aos amigos maravilhosos que fiz no PQGe, especialmente ao Felipe, Millene, Nadine e Pedro, que fizeram do laboratório um lugar além dos nossos afazeres diários, sendo fonte das melhores prosas pós almoço e cafés com debates filosóficos. Obrigada pelas discussões teóricas feitas e nos momentos de apoio emocional, dentro e fora do laboratório. Além da amizade formada, agradeço novamente ao Pedro, pelo apoio técnico que me amparou ao longo das (muitas) dúvidas que tive na reta final deste mestrado. Os resultados deste trabalho não teriam sido os mesmos sem a sua ajuda e discussões realizadas.

Fecho mais uma etapa da vida com a satisfação de ter dado o meu melhor e construído laços que espero que o tempo não apague. Obrigada a todos que fizeram parte deste momento tão especial em minha vida, mesmo aos que não foram citados aqui, mas que contribuíram de alguma forma para que esse projeto fosse concretizado.

*“Choose the moments you will keep wisely. Some of them cannot be inverted”*

***Anonymous***

# RESUMO

A aplicação de nanomateriais inorgânicos vem atraindo cada vez mais a atenção de pesquisadores por possuírem características desejáveis em áreas consideradas estratégicas, como a catálise, medicina, pigmentos, tratamentos de superfícies, alimentos, entre outros. Na área da engenharia química, os nanomateriais têm aplicações fundamentais como, por exemplo, no desenvolvimento de catalisadores nanoestruturados. A produção de nanopartículas de alta pureza com faixas estreitas de distribuição de tamanhos pode ser feita de forma econômica e eficiente em reatores de pirólise em *sprays* flamejantes (FSP). Esse processo pode produzir, a partir de precursores de baixo custo, misturas de pós de óxidos metálicos com granulometria na faixa de 1 a 200 nm. Grande parte dos estudos sobre o processo FSP é focada apenas na síntese das nanopartículas e discussão qualitativa dos parâmetros de processo sobre o produto final. No entanto, a compreensão abrangente desse processo é fundamental para sua ampliação de escala e adaptação para manufatura direta e por isso, estudos foram feitos acerca da influência de parâmetros do processo sobre as dinâmicas envolvidas no crescimento das nanopartículas, principalmente os fenômenos de nucleação, aglomeração e sinterização. Para isso, o escoamento gás-líquido foi representado por uma abordagem Euleriana-Lagrangiana e resolvido em CFD para um esquema bidimensional, em que perfis fluidodinâmicos de variáveis importantes do processo foram extraídos e utilizados como base na modelagem da formação das nanopartículas por meio de uma abordagem Euleriana unidimensional utilizando uma Equação de Balanço Populacional resolvida pelo DQMOM. Diferenças no perfil morfológico do *spray* da chama foram observados para variações de perdas de carga no bico atomizador e na concentração de precursor utilizado, em que os casos com 1,5 bar e 0,5 M para os respectivos parâmetros se mostraram os mais estáveis para representação do processo. Em relação a solução da Equação de Balanço Populacional, os estudos realizados mostraram a influência da dimensão fractal sobre os aglomerados formados, de forma que o valor de 1,8 se mostrou o mais adequado dentre os casos. Além disso, não foram observadas diferenças quanto a utilização do momento bivariado de ordem (3,1) para a representação do diâmetro médio da partícula primária. De forma geral, um bom desempenho foi observado para a representação do diâmetro médio das partículas primárias com a utilização de 3 pontos de quadraturas, em que erros de 7,1% e 13,57% foram obtidos em relação ao diâmetro experimental pelos métodos BET e MET.

**Palavras-chaves:** modelo de balanço populacional, nanopartículas, fluidodinâmica computacional, simulação, CFD

# ABSTRACT

The applications of inorganic nanomaterials have been under the spotlight worldwide given the fact that they present desirable characteristics in many fields such as catalysis, medicine, food, and others. In Chemical Engineering, the nanomaterials have essential application, for instance, in the design of catalysts. High purity nanoparticles with narrow size distribution can be efficiently and economically manufactured in reactors of flame spray pyrolysis (FSP). This process is able to produce mixtures of powders of metallic oxides with sizes between 1 and 200 nm from low cost precursors. The majority of previous studies regarding the FSP process have focused only on the synthesis of the nanoparticles and on the qualitative discussion of the process parameters on the final product. However, the broad understanding of the FSP process is fundamental for scale-up studies and adaptation for direct manufacturing and therefore, studies have been made about the influence of process parameters on the dynamics involved in the growth of nanoparticles, especially the phenomena of nucleation, agglomeration and sintering. Thereunto, the gas-liquid flow was represented by an Eulerian-Lagrangian approach and solved in CFD for a two-dimensional scheme, in which fluid dynamics profiles of important process variables were extracted and used as a basis in the modeling of nanoparticle formation by means of a one-dimensional Eulerian approach using a Population Balance Equation solved by the DQMOM. Differences in the flame spray's morphological profile were observed for variations in the head loss in the spray nozzle and the precursor concentration, where the 1.5 bar and 0.5 M cases for the respective parameters were the most stable for process representation. Regarding the solution of the Population Balance Equation, the studies carried out showed the influence of the fractal dimension on the formed clusters, where the value of 1.8 was the most adequate among the cases. In addition, no differences were observed regarding the use of the bivariate moment of order (3,1) for the representation of the mean diameter of the primary particle. In general, good performance was observed for the representation of the mean diameter of the primary particles with the use of 3 quadrature points, where errors of 7.1% and 13.57% were obtained in relation to the experimental diameter by BET and MET methods.

**Keywords:** population balance model, nanoparticle, computational fluid dynamics, simulation, CFD

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema de um reator de pirólise por <i>spray</i> flamejante. . . . .	24
Figura 2 – Esquema da produção de nanopartículas pelos métodos <i>Top-down</i> e <i>Bottom-up</i> . . . . .	30
Figura 3 – Exemplo ilustrativo das coordenadas internas e externas no balanço populacional de um escoamento gás-líquido . . . . .	34
Figura 4 – Geometria detalhada do bico injetor considerado. . . . .	65
Figura 5 – Malhas numéricas utilizadas com ampliação no bico injetor. . . . .	74
Figura 6 – Perfil das temperaturas axiais para as diferentes malhas propostas. . . . .	74
Figura 7 – Método GCI para a altura da chama. . . . .	75
Figura 8 – Curva assintótica do método GCI para a altura da chama. . . . .	75
Figura 9 – Perfis de temperatura obtido para 1, 1,5 e 2 bar . . . . .	77
Figura 10 – Perfis de velocidade obtido para 1, 1,5 e 2 bar . . . . .	78
Figura 11 – Perfil de taxa de formação de dióxido de zircônio para concentrações de precursor de 0,5 M e 1 M. . . . .	79
Figura 12 – Perfil da fração volumétrica para concentrações de precursor de 0,5 M e 1 M em escala logarítmica. . . . .	80
Figura 13 – Representação do isoclip utilizado para extração dos dados. . . . .	81
Figura 14 – Malha numérica utilizada para solução das PBE. . . . .	82
Figura 15 – Perfil do momento bivariado de ordem (1,0) normalizado. . . . .	85
Figura 16 – Perfil do momento bivariado de ordem (0,1) normalizado. . . . .	85
Figura 17 – Momentos monovariados de primeira ordem aproximados pela primeira (tracejados) e segunda (contínua) ordem da série de Taylor. . . . .	86
Figura 18 – Momentos monovariados de segunda ordem aproximados pela primeira ordem da série de Taylor para diferentes pontos de quadratura. . . . .	87
Figura 19 – Perfis do diâmetro dos aglomerados considerando diferentes dimensões fractais. . . . .	89
Figura 20 – Número de partículas primárias por aglomerado numérico para diferentes dimensões fractais (linhas) e experimental (símbolo). . . . .	89
Figura 21 – Perfis dos momentos bivariados de ordem (1,0) normalizado utilizando apenas momentos puros (roxa) e com momento misto (azul). . . . .	91
Figura 22 – Perfis dos momentos bivariados de ordem (0,1) normalizado utilizando apenas momentos puros (roxa) e com momento misto (azul). . . . .	91
Figura 23 – Momentos monovariados de primeira ordem aproximados pela primeira ordem da série de Taylor para momentos puros (roxa) e misto (azul). . . . .	92

Figura 24 – Diâmetro do aglomerado para concentrações de 0,5 M (roxa) e 1,0 M (verde). . . . .	93
Figura 25 – Perfil do diâmetro médio da partícula primária aproximado pela segunda ordem da série de Taylor para concentrações de 0,5 M e 1 M. . . . .	93
Figura 26 – Perfil da variância da partícula primária aproximado pela primeira ordem da série de Taylor para concentrações de 0,5 M e 1 M. . . . .	94
Figura 27 – Número de partículas primárias por aglomerado para concentrações de 0,5 M (roxa) e 1,0 M (verde). . . . .	94
Figura 28 – Distribuições de diâmetros das partículas primárias experimentais (barras) e reconstruídas para o caso experimental (linha tracejada) e numérica (linha contínua). . . . .	96
Figura 29 – Número de partículas primárias por aglomerado experimental (símbolo) e numérico (linha contínua). . . . .	97
Figura 30 – Diâmetro médio da partícula primária experimental (símbolo) e numérico (linha) considerando 3 pontos de quadratura. . . . .	98
Figura 31 – Perfil do desvio padrão experimental (símbolo) e numérico (linha). . . . .	99

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Mudanças nas propriedades de nanomateriais . . . . .	29
Tabela 2 – Exemplos de nanopartículas produzidas por FSP e seus respectivos precursores . . . . .	32
Tabela 3 – Mecanismos de combustão e parâmetros cinéticos das simulações (uni- dades em m, s, J, kmol) . . . . .	67
Tabela 4 – Propriedades físicas dos gases ( $T_{ref}=298,15$ K) . . . . .	68
Tabela 5 – Propriedades físicas dos vapores ( $T_{ref}=298,15$ K) . . . . .	69
Tabela 6 – Propriedades físicas dos líquidos utilizados no <i>spray</i> . . . . .	70
Tabela 7 – Configurações gerais do problema . . . . .	71
Tabela 8 – Condições de contorno implementadas . . . . .	72
Tabela 9 – Configurações para a injeção da fase líquida . . . . .	73
Tabela 10 – Parâmetros obtidos com o uso do método de GCI para a altura de chama.	76
Tabela 11 – Parâmetros do modelo RRSB utilizados para o estudo de perda de carga no bico atomizador. . . . .	76
Tabela 12 – Resultados obtidos para a morfologia da chama. . . . .	77
Tabela 13 – Parâmetros de entrada. . . . .	83
Tabela 14 – Valores iniciais dos pesos ( $w$ ) e abcissas ( $\xi_1$ e $\xi_2$ ) para cada ponto de quadratura para os $N$ números de quadraturas considerados. . . . .	84
Tabela 15 – Comparação entre o número de partículas primárias por aglomerado obtidos experimentalmente e por simulação numérica ao longo do reator.	97
Tabela 16 – Diâmetros médios das partículas primárias finais experimentais e numé- ricas. . . . .	98
Tabela 17 – Momentos monovariados de primeira e segunda ordem obtidos expe- rimentalmente por MET e pelas simulações numéricas (DQMOM) e desvios padrões em diferentes alturas do reator. . . . .	101

# LISTA DE ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS

## Acrônimos

BET	Brunauer-Emmett-Teller
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i> (fluidodinâmica computacional)
DPM	<i>Discrete Phase Model</i> (modelo para a fase discreta)
DQMOM	<i>Direct Quadrature Method of Moments</i> (método de quadratura direta de momentos)
EDC	<i>Eddy Dissipation Concept</i>
EDP	Equação diferencial parcial
FSP	<i>Flame Spray Pyrolysis</i> (pirólise em <i>spray</i> flamejante)
GCI	<i>Grid Convergence Index</i> (índice de convergência de malha)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MOM	<i>Method of Moments</i> (método dos momentos)
MVF	<i>Métodos dos volumes finitos</i>
NDF	<i>Number-Density Function</i> (função de densidade de número)
PBE	<i>Population-Balance Equation</i> (equação de balanço populacional)
QMOM	<i>Quadrature Method of Moments</i> (método de quadratura de momentos)
RRSB	<i>Rosin-Rammler-Sperling-Bennet</i>

## Letras Gregas

$\alpha$	Fator de amortecimento para a transferência das tensões de cisalhamento turbulentas
$\alpha_{j,r}$	Expoente de taxa para a espécie $j$ na reação $r$
$\beta$	Taxa de aglomeração [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]
$\beta_r$	Expoente de temperatura na reação $r$
$\beta_{nq}$	Taxa de aglomeração resultante da aproximação de quadratura

$\delta$	Delta de Dirac
$\epsilon_d$	Emissividade da gotícula
$\gamma$	Tensão superficial [J/m <sup>2</sup> ]
$\gamma^*$	Fração mássica ocupada pela região da escala fina
$\Gamma_\xi$	Coefficiente de difusão efetivo da PBE [1/(m <sup>2</sup> s)]
$\Gamma_k$	Difusividade efetiva de $k$ [kg/(ms)]
$\Gamma_w$	Difusividade efetiva de $w$ [kg/(ms)]
$\lambda$	Condutividade térmica do gás [W/(mK)]
$\lambda_{ef}$	Condutividade térmica efetiva da fase gasosa [W/(mK)]
$\mu$	Viscosidade do gás [kg/(ms)]
$\mu_t$	Viscosidade turbulenta do gás [kg/(ms)]
$\mu_{ef}$	Viscosidade efetiva da fase gasosa [kg/(ms)]
$\nabla$	Operador Nabla
$\nu$	Viscosidade cinemática [m <sup>2</sup> /s]
$\omega$	Taxa de dissipação específica da energia cinética turbulenta [1/s]
$\Phi$	Propriedade física genérica
$\phi^{ext}$	Valor extrapolado da variável de interesse, utilizada no GCI
$\Phi_i$	Propriedade física genérica pura
$\phi_i$	Nível de refinamento da malha $i$ utilizada no GCI
$\dot{\xi}$	Taxa de variação das coordenadas internas [m/s]
$\boldsymbol{\tau}_{ef}$	Tensor tensão efetivo [kg/m <sup>2</sup> s]
$\xi$	Vetor de variáveis internas da NDF
$\Psi$	Parâmetro do modelo de radiação P-1 [m]
$\rho$	Massa específica da fase gasosa [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_d$	Massa específica da gotícula [kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_p$	Massa específica da partícula [kg/m <sup>3</sup> ]

$\rho_{d,i}$	Massa específica do componente $i$ da gotícula [kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann [5,6704.10 <sup>-8</sup> W/(m <sup>2</sup> K <sup>4</sup> )]
$\sigma_s$	Espalhamento do modelo de radiação P-1 [1/m]
$\tau^*$	Tempo de residência na escala fina [s]
$\tau_s$	Tempo de sinterização característico [s]
$\theta_R$	Temperatura de radiação [K]
$\varepsilon$	Taxa de dissipação da energia cinética turbulenta [1/s]
$\varepsilon_{a,0}$	Valor mínimo para a área superficial dos núcleos
$\varepsilon_a$	Valor máximo para a área superficial dos núcleos
$\varepsilon_{v,0}$	Valor mínimo para o volume dos núcleos
$\varepsilon_v$	Valor máximo para o volume dos núcleos

### Letras Latinas

$\dot{a}$	Taxa de variação contínua na área superficial do aglomerado [m <sup>2</sup> /s]
$\dot{v}$	Taxa de variação contínua no volume do aglomerado [m <sup>3</sup> /s]
$\bar{D}$	Parâmetro de escala do modelo Rosin-Rammler-Sperling-Bennett [m]
$\dot{X}$	Taxa de variação da coordenada externa [m/s]
$F_D$	Força de arraste por unidade de massa da gotícula [N/kg]
$g$	Vetor gravidade [m/s <sup>2</sup> ]
$I$	Tensor identidade
$J_{i,ef}$	Fluxo difusivo efetivo da espécie $i$ [kg/(m <sup>2</sup> s)]
$q_r$	Fluxo de calor por radiação [Jkg/(m <sup>2</sup> s)]
$u$	Vetor de velocidade da gotícula [m/s]
$x$	Vetor de variáveis externas da NDF [m]
$y$	Vetor da variável da fase contínua
$B_{T,i}$	Número de Spalding para transferência de calor do componente $i$
$a$	Área dos aglomerados [nm <sup>2</sup> ]

$a_1, a_2$ e $a_3$	Constantes do modelo de coeficiente de arraste
$A_d$	Área superficial da gotícula [ $\text{m}^2$ ]
$a_d$	Área superficial da gotícula por unidade de volume [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]
$A_n$	Termo fonte da equação de transporte dos pesos para o DQMOM [ $1/(\text{m}^3\text{s})$ ]
$A_r$	Fator pré-exponencial da reação $r$
$a_r$	Coeficiente de absorção [ $1/\text{m}$ ]
$a_{\text{mín}}(v)$	Área superficial mínima do aglomerado [ $\text{m}^2$ ]
$B_n$	Termo fonte da equação de transporte do volume de aglomerados (abscissa interna) para o DQMOM [ $1/\text{s}$ ]
$c$	Velocidade da partícula [ $\text{m}/\text{s}$ ]
$C_D$	Coeficiente de arraste
$C_n$	Termo fonte da equação de transporte da área superficial de aglomerados (abscissa interna) para o DQMOM [ $1/(\text{ms})$ ]
$C_w$	Termo de difusão cruzada [ $\text{kg}/\text{s}^2$ ]
$C_{i,s}$	Concentração mássica da espécie $i$ na superfície da gotícula [ $\text{kg}/\text{s}^3$ ]
$C_i$	Concentração mássica da espécie $i$ no seio da fase gasosa [ $\text{kg}/\text{s}^3$ ]
$c_{Pd}$	Calor específico da gotícula [ $\text{J}/(\text{kgK})$ ]
$c_P$	Calor específico da fase gasosa [ $\text{J}/(\text{kgK})$ ]
$D$	Coeficiente de difusão das partículas [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_0$	Fator pré-exponencial do coeficiente de difusão da fronteira granular [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_b$	Coeficiente de difusão da fronteira granular [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$d_d$	Diâmetro da gotícula [ $\text{m}$ ]
$D_f$	Dimensão fractal do aglomerado
$d_g$	Diâmetro molecular do gás [ $\text{m}$ ]
$D_i$	Coeficiente de difusão mássica da espécie $i$ na mistura [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
$D_k$	Termo de dissipação de $k$ devido à turbulência [ $\text{ks}/\text{s}^3$ ]
$D_n$	Número de dimensões espaciais consideradas no GCI

$d_p$	Diâmetro da partícula primária [m]
$D_w$	Termo de dissipação de $w$ devido à turbulência [ks/s <sup>2</sup> ]
$D_{i,ef}$	Coefficiente de difusão mássica efetivo para a espécie $i$ na mistura gasosa [m <sup>2</sup> /s]
$D_{T,i}$	Coefficiente de difusão termoforético da espécie $i$ [kg/(ms)]
$e_i^{ext}$	Erro relativo extrapolado do GCI
$E_r$	Energia de ativação da reação $r$ [J/mol]
$E_s$	Energia de ativação do coeficiente de difusão da fronteira granular [J/mol]
$e_{i,j}^a$	Erro relativo aproximado do GCI
$f$	Caminho livre médio das moléculas de gás [m]
$F_1$	Parâmetro do modelo de turbulência $k - \omega$ SST
$f_{i,r}$	Coefficiente estequiométrico do reagente $i$ na reação $r$
$g$	Parâmetro de transição do modelo de aglomeração [m]
$G_k$	Termo de geração de $k$ [kg/(m <sup>3</sup> s)]
$G_w$	Termo de geração de $w$ [kg/(m <sup>2</sup> s)]
$H$	Entalpia específica da fase gasosa [J/kg]
$h$	Termo fonte da PBE
$h_\infty$	Coefficiente de transferência de calor por convecção [W/(Km <sup>2</sup> )]
$h_{r,rx}$	Entalpia da $r$ -ésima reação [J/kg]
$h_{vap,i}$	Calor latente de vaporização do componente $i$ [J/kg]
$h_{vap}$	Calor latente de vaporização da gotícula [J/kg]
$J$	Taxa de nucleação [1/(m <sup>3</sup> s)]
$k$	Energia cinética turulenta [m <sup>2</sup> /s <sup>2</sup> ]
$k_b$	Constante de Boltzmann [1,3806503.10 <sup>-23</sup> kgm <sup>2</sup> /(m <sup>2</sup> K)]
$k_c$	Coefficiente de transferência de massa [m/s]
$Kn$	Número de Knudsen

$l_a$	Parâmetro do modelo de aglomeração [m]
$M_{d,i}$	Fluxo mássico da espécie $i$ [kg/(m <sup>3</sup> s)]
$m_{d,i}$	Massa do componente $i$ de uma gotícula [kg]
$M_d$	Fluxo mássico de evaporação [kg/(m <sup>2</sup> s)]
$m_d$	Massa total de uma gotícula [kg]
$m_{k,l}$	Momento bivariado de ordem $k$ (para a primeira coordenada interna) e $l$ (para a segunda coordenada interna)
$m_k$	Momento univariado de ordem $k$
$M_{M,i}$	Massa molecular da espécie $i$ [kg/mol]
$M_{M,ox}$	Massa molecular de óxido [kg/mol]
$N$	Ordem de aproximação da quadratura
$n$	Função de densidade de número [1/m <sup>3</sup> ]
$N_A$	Número de Avogadro [6,0221415.10 <sup>23</sup> 1/mol]
$n_c$	Número total de componentes na mistura
$N_i$	Número de elementos da malha numérica
$n_p$	Número de partículas primárias
$n_r$	Índice de refração no meio
$N_T$	Número médio de partículas
$n_{rac}$	Número de reagentes
$n_{RRSB}$	Expoente do modelo de Rosin-Rammler-Sperling-Bennett
$n_{rx}$	Número de reações
$ne$	Número de espécies na mistura
$p_{ap}$	Ordem aparente do erro de discretização
$P_{sat,i}$	Pressão de vapor da espécie $i$ na temperatura da gotícula [Pa]
$q_{p_{ap}}$	Parâmetro do cálculo da ordem aparente do erro utilizado no GCI
$R$	Constante universal dos gases [8,314462 J/(molK)]

$r_c$	Raio de colisão do aglomerado [m]
$R_r$	Taxa global da $r$ -ésima reação [Kg/(m <sup>3</sup> s)]
$R_{i,r}$	Taxa de produção/consumo da espécie $i$ na $r$ -ésima reação [Kg/(m <sup>3</sup> s)]
$R_{ox}$	Taxa de produção de óxido [kg/(m <sup>3</sup> s)]
$S_{agl,kl}$	Termo fonte do momento bivariado de ordem $k$ (para a primeira coordenada interna) e $l$ (para a segunda coordenada interna), referente a aglomeração
$S_{kl}$	Termo fonte do momento bivariado de ordem $k$ (para a primeira coordenada interna) e $l$ (para a segunda coordenada interna)
$S_{nuc,kl}$	Termo fonte do momento bivariado de ordem $k$ (para a primeira coordenada interna) e $l$ (para a segunda coordenada interna), referente a nucleação
$T$	Temperatura da fase gasosa [K]
$t$	Tempo [s]
$T_d$	Temperatura da gotícula [K]
$v$	Volume dos aglomerados [nm <sup>3</sup> ]
$w$	Volume molar [m <sup>3</sup> /mol]
$w_s$	Largura da fronteira granular [m]
$w_\alpha$	Peso da NDF [1/m <sup>3</sup> ]
$X_i$	Fração molar da espécie $i$ no seio da fase gasosa
$x_i$	Fração volumétrica do componente $i$ na gotícula
$y$	Distância até a superfície mais próxima (utilizada no modelo $k - \omega$ SST)
$Y_i^*$	Fração mássica da espécie $i$ na fina escala depois do tempo de residência $\tau^*$ [m]
$Y_{j,r}^*$	Fração mássica da espécie $j$ na reação $r$
$Y_i$	Fração mássica da espécie $i$
$Y_{RRSB}$	Fração mássica utilizada no modelo de Rosin-Rammler-Sperling-Bennett
$\mathbf{v}$	Vetor de velocidade da fase gasosa [m/s]
$G$	Radiação incidente [W/m <sup>2</sup> ]

Nu	Número de Nusselt
Pr	Número de Prandtl
Pr <sub>t</sub>	Número de Prandtl turbulento
Re <sub>d</sub>	Número de Reynolds da gotícula
Re <sub>t</sub>	Número de Reynolds turbulento
S	Magnitude da taxa de deformação [1/s]
Sc <sub>t</sub>	Número de Schmidt turbulento
Sh	Número de Sherwood

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>23</b>
1.1	O problema e as hipóteses assumidas	25
1.2	Objetivos	26
1.2.1	Objetivos específicos	26
1.3	Estrutura do documento	26
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica e Revisão Bibliográfica</b>	<b>28</b>
2.1	Nanomateriais	28
2.1.1	Características e aplicações	29
2.1.2	Principais Métodos de obtenção	30
2.1.2.1	Pirólise em <i>Spray</i> Flamejante	31
2.2	Balanco Populacional	33
2.2.1	A Equação de Balanco Populacional	33
2.2.2	Métodos de Solução	35
2.2.2.1	Métodos dos Momentos	36
2.2.2.2	Método QMOM e DQMOM	37
2.2.3	Acoplamento da PBE com CFD	38
2.3	Análises numéricas de FSP	40
2.4	Fechamento do capítulo	42
<b>3</b>	<b>Modelagem Matemática</b>	<b>44</b>
3.1	Hipóteses assumidas	44
3.2	Modelagem da fase gasosa	45
3.2.1	Equação da continuidade	45
3.2.2	Balanco da quantidade de movimento	45
3.2.3	Balanco de energia térmica	45
3.2.4	Balanco das espécies químicas	46
3.3	Modelagem da fase líquida	46
3.3.1	Balanco de forças para cada gotícula	47
3.3.2	Balanco de energia para cada gotícula	47
3.4	Equações de fechamento	48
3.4.1	Turbulência	48
3.4.2	Radiação	49
3.4.3	Transferência entre fases	50
3.4.4	Cinética química - Modelo de interação química-turbulenta	51
3.4.5	Propriedades físicas da mistura	52
3.5	Modelagem da fase sólida	52

3.5.1	Nucleação . . . . .	53
3.5.2	Aglomeraco . . . . .	53
3.5.3	Sinterizaco . . . . .	54
3.6	Fechamento do capítulo . . . . .	55
<b>4</b>	<b>Métodos Numéricos . . . . .</b>	<b>56</b>
4.1	Método de Quadratura Direta de Momentos - DQMOM . . . . .	56
4.1.1	Equaces de transporte do DQMOM . . . . .	57
4.1.2	Termos fonte dos momentos . . . . .	57
4.2	Cálculo do diâmetro das partículas primárias . . . . .	58
4.3	Cálculo dos momentos da distribuo dos diâmetros das partículas primárias . . . . .	59
4.4	Reconstruo da funo de distribuo dos diâmetros das partículas primárias . . . . .	60
4.5	Soluo de equacões diferenciais . . . . .	60
4.6	Determinaco da Incerteza Numérica . . . . .	61
4.7	Fechamentos do capítulo . . . . .	62
<b>5</b>	<b>Simulao de casos de interesse . . . . .</b>	<b>63</b>
5.1	Equipamentos e <i>Softwares</i> utilizados . . . . .	63
5.2	Fluidodinâmica computacional . . . . .	64
5.2.1	Metodologia . . . . .	64
5.2.2	Definio do problema . . . . .	65
5.2.3	Teste da Convergência de Malha . . . . .	71
5.2.4	Estudo de caso 1 - Perda de carga . . . . .	76
5.2.5	Estudo de caso 2 - Concentraco de precursor . . . . .	79
5.3	Soluo da Equaco de Balanço Populacional . . . . .	81
5.3.1	Estudo de caso 3 - Ordem de aproximao da quadratura . . . . .	84
5.3.2	Estudo de caso 4 - Dimensão fractal . . . . .	87
5.3.3	Estudo de caso 5 - Momentos mistos . . . . .	90
5.3.4	Estudo de caso 6 - Concentraco de precursor . . . . .	92
5.3.5	Comparaco com dados experimentais . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Conclusões e sugestões para trabalhos futuros . . . . .</b>	<b>102</b>
6.1	Conclusões . . . . .	102
6.2	Propostas para trabalhos futuros . . . . .	104
	<b>Referências . . . . .</b>	<b>105</b>
	<b>APÊNDICE A Códigos OCTAVE . . . . .</b>	<b>112</b>
A.1	Arquivo principal . . . . .	112
A.2	Inicializaco do problema . . . . .	114
A.3	Parâmetros globais . . . . .	115
A.4	Ajuste do início da iterao . . . . .	117
A.5	Cálculo dos termos fonte . . . . .	118

---

A.6	Parâmetros dos termos fonte . . . . .	122
A.7	Etapas para a solução . . . . .	124
<b>ANEXO A</b>	<b>Algoritmo Produto-diferença . . . . .</b>	<b>126</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Os nanomateriais têm ganhado cada vez mais destaque nas áreas de produção, otimização, desenvolvimento e aplicação de materiais, devido a sua ampla gama de aplicações, que variam desde tintas e antimicrobianos, até fármacos e dispositivos de células combustíveis (MEHTA *et al.*, 2013; WEGNER; PRATSINIS, 2005).

As nanopartículas de óxidos metálicos possuem uma alta razão entre superfície e volume, estabilidade química, propriedades catalíticas e resistências mecânica e térmica, o que têm chamado a atenção da comunidade científica de diversas áreas. No campo da engenharia química, por exemplo, estas nanopartículas têm aplicações muito importantes no desenvolvimento de revestimentos nanoestruturados aplicados à sensores e catalisadores, onde o tamanho dos aglomerados de metais deve ser controlado independentemente do tipo de suporte. Neste caso, o desafio é a alta dependência entre o tamanho das partículas e a sua concentração relativa no processo de obtenção e no produto final (GROSSMANN *et al.*, 2015).

Os métodos de preparação convencionais, tais como impregnação úmida (LI *et al.*, 2006), deposição por precipitação (BAMWENDA *et al.*, 1997) e a Pirólise em *Sprays* Flamejantes (*Flame Spray Pyrolysis* - FSP) (MÄDLER *et al.*, 2002), oferecem a possibilidade de controlar o tamanho das partículas através de parâmetros como pH, tempo de residência, temperatura e taxas de escoamento. Dentre esses métodos, o FSP é uma alternativa interessante para a síntese de óxidos metálicos nanoparticulados, devido a sua alta eficiência, baixa geração de resíduos e baixo consumo energético, quando comparada a outras técnicas. Além disso, esse método permite obter um produto de alta pureza e uma estreita distribuição de tamanhos de 1 a 200 nm (MÄDLER *et al.*, 2002).

No processo de FSP, as nanopartículas são obtidas por evaporação e combustão de gotas de uma mistura combustível e precursor. Estas pequenas gotas contendo o precursor dissolvido entram em contato com um jato sônico oxidante, evaporam e reagem formando uma chama turbulenta. A chama principal é estabilizada por chamas pilotos produzidas pela combustão de hidrocarbonetos gasosos pré-misturados. As nanopartículas são nucleadas na região central da chama depois da evaporação e combustão do precursor e do combustível. A entrada de ar externo, que ocorre na região da chama principal, assegura o fornecimento de oxigênio para combustão completa e oxidação do precursor e subsequente formação das nanopartículas. Dentre as várias vantagens deste método, pode-se destacar a capacidade de diluir o precursor no próprio combustível, a simples introdução do precursor na zona reacional (chama) e a flexibilidade de utilizar jatos de alta velocidade, gerando rápida formação e extinção do aerosol, com grandes gradientes de temperatura ao longo do

eixo da chama (MÄDLER *et al.*, 2002). De acordo com Teoh *et al.* (2010), a capacidade de obter altas temperatura com grandes gradientes é recomendado em processos de nucleação de nanopartículas para que elas sejam formadas com alta resistência térmica, e por vezes, podem ser geradas nanopartículas cristalinas. Um esquema do processo FSP é apresentado na Figura 1.

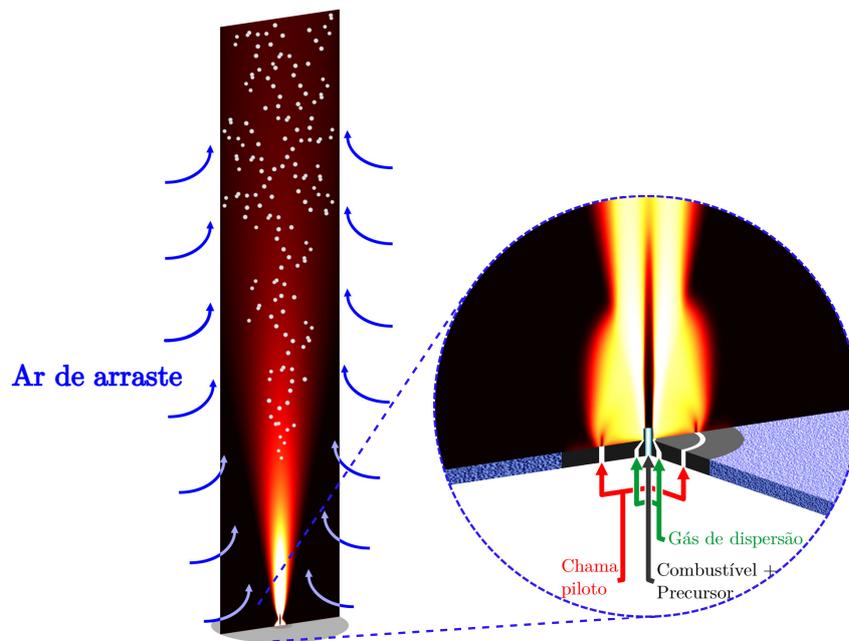


Figura 1 – Esquema de um reator de pirólise por *spray* flamejante.

A ampliação de escala do processo FSP e sua adaptação para manufatura direta de materiais nanoestruturados funcionais requerem o desenvolvimento de ferramentas integradas de modelagem matemática e simulação numérica que possibilitem prever as principais características fenomenológicas envolvidas no processo (GRÖHN *et al.*, 2012). Segundo Noriler *et al.* (2014b), as simulações numéricas permitem a predição da evolução do *spray* da chama e formação das nanopartículas. Para isso, os modelos matemáticos devem ser capazes de prever tanto as características de interesse das nanopartículas (distribuição de tamanho, porosidade, morfologia ou cristalinidade), quanto o comportamento do processo a partir de parâmetros de entrada (como a composição, estado dos reagentes, vazão volumétrica e a geometria do reator), assim como mostrado por Torabmostaedi e Zhang (2014a) e Gröhn *et al.* (2012). O uso de simulações numéricas baseadas em modelos matemáticos válidos é útil para reduzir o número de experimentos físicos; entretanto, a predição numérica destes fenômenos é complexa e requer profundo conhecimento do processo.

Estudos voltados à compreensão fenomenológica aliando a fluidodinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics* - CFD) e métodos quantitativos de análise de dados

experimentais foram recentemente apresentados por Grossmann *et al.* (2015). Essa técnica vem apresentando bons resultados no estudo do processo FSP, devido principalmente à flexibilidade dos modelos de balanço populacional, que são utilizados para descrever a evolução das características das nanopartículas em relação ao comportamento da chama (GRÖHN *et al.*, 2012). Estudos feitos por Noriler *et al.* (2014b) e Torabmostaedi e Zhang (2014a) discretizam a equação de balanço populacional (*Population Balance Equation - PBE*), de forma que somente os momentos de primeira ordem (áreas e volumes médios dos agregados) são determinados com precisão.

Com as áreas e volumes médios, somente o diâmetro médio da partícula primária pode ser reconstituído. Dessa forma, vários métodos numéricos de solução foram desenvolvidos para a resolver a PBE, sendo eles dependentes do número de variáveis e se a velocidade da partícula é parte do vetor de estado. Em especial, o método dos momentos (*Method of Moments - MOM*), introduzidos por Hulburt e Katz (1964), foi desenvolvido com o objetivo de sobrepor as dificuldades dos demais métodos em lidar com problemas bi- e multivariados. No entanto, esse método apresenta uma limitação quanto ao fechamento do problema, uma vez que é impossível escrever equações de transporte para momentos da função de densidade numérica (*Number-Density Function - NDF*) de baixa ordem envolvendo apenas ordens inferiores. Por isso, alternativas para superar tal limitação devem ser utilizadas, para que a predição seja a mais próxima possível do sistema real.

## 1.1 O problema e as hipóteses assumidas

O problema abordado neste trabalho consiste na reconstrução do tamanho das nanopartículas de dióxido de zircônio por meio do processo de FSP, cuja população pudesse ser descrita por uma PBE e solucionada pelo DQMOM para diferentes casos de solução e de abordagem do método.

A metodologia escolhida para realizar o estudo proposto foi feita em duas partes, em que a primeira consistiu na modelagem do escoamento gás-líquido (referente ao *spray* flamejante) em CFD, utilizando uma abordagem Euler-Lagrange, de onde foram extraídas as informações médias do comportamento da região do aerosol. Esses dados foram utilizados como uma das entradas requeridas para a segunda etapa da metodologia, em que foi feita uma modelagem em uma abordagem unidimensional da formação das nanopartículas utilizando uma abordagem Euleriana por meio de PBE's, que foram solucionadas por meio do DQMOM.

Para a solução do problema proposto, foram assumidas hipóteses fundamentais no que diz respeito aos fenômenos envolvidos no processo FSP, sendo elas:

a) O escoamento gás-líquido presente no reator pode ser representado por uma abordagem Euleriana-Lagrangiana;

b) A formação das nanopartículas (iteração entre as fases gasosa e sólida) pode ser representada por uma abordagem Euleriana e também pode ser descrita por um acoplamento via única, devido à escala de tamanho das nanopartículas e;

c) O comportamento da população de nanopartículas no interior do reator pode ser descrita por uma PBE bivariada.

## 1.2 Objetivos

O trabalho foi pautado pelo objetivo principal de estudar a produção de nanopartículas de dióxido de zircônio em um reator de pirólise em *spray* flamejante, por meio da solução de uma PBE utilizando o método de quadratura direta de momentos (*Direct Quadrature Method of Moments* - DQMOM).

### 1.2.1 Objetivos específicos

Para auxiliar a realização da meta proposta, foram utilizados como objetivos específicos:

- Organizar o modelo matemático do escoamento gás-líquido-sólido em um reator FSP para produção de nanopartículas;
- Analisar o escoamento da fase gasosa através de uma abordagem euleriana, de modo a montar os perfis necessários para a aplicação de uma PBE;
- Desenvolver um código unidimensional para solução de uma PBE bivariada pelo DQMOM em linguagem Octave, baseada nos perfis fluidodinâmicos de velocidade, massa específica, taxa de reação e temperatura, obtidos em simulação de CFD;
- Realizar uma experimentação numérica a fim de avaliar a estabilidade e convergência do DQMOM para solução da PBE aplicada na produção de nanopartículas;
- Analisar a eficiência do DQMOM para a solução da PBE, de forma a conhecer melhor as dinâmicas por trás do processo FSP e;
- Validar o modelo matemático utilizando dados experimentais da literatura.

## 1.3 Estrutura do documento

O trabalho foi dividido em seis capítulos. O Capítulo 1, recém apresentado, trás uma introdução sucinta sobre as nanopartículas, em especial as de dióxido de zircônio e do FSP, uma de suas formas de obtenção e que foi escolhido para este caso. O capítulo é fechado

com a apresentação do problema proposto e das principais hipóteses assumidas para os fenômenos envolvidos, além dos objetivos propostos.

O Capítulo 2 oferece toda a base teórica necessária para o melhor entendimento dos nanomateriais (em especial, das nanopartículas), os métodos de obtenção mais utilizados e qual o papel das simulações computacionais nesse cenário. Aliado a isso, há uma discussão dos métodos dos momentos, com algumas de suas limitações e como as mesmas podem ser superadas por meio de métodos de fechamentos. Por fim, o capítulo apresenta os estudos já feitos na área e suas principais carências, evidenciando a relevância do trabalho no contexto apresentado.

Para cumprir com os objetivos propostos, é necessária a utilização de toda uma formulação matemática, de forma a representar o processo da forma mais factível possível. Por isso, o Capítulo 3 apresenta todos os modelos considerados para as fases gasosa, líquida e sólida presente no processo, juntamente com as hipóteses assumidas para que tais modelos pudessem ser considerados.

O Capítulo 4 apresenta o DQMOM, método considerado no trabalho para realizar a solução da PBE, juntamente com suas equações de transporte e termos fontes utilizados. Além disso, destaca a metodologia utilizada para a escolha da malha numérica mais adequada, por meio da quantificação de sua incerteza e o método escolhido para resolver as equações diferenciais que aparecem nas equações de transporte.

Após expor toda base necessária para o entendimento do trabalho, o Capítulo 5 começa apresentando os equipamentos e *softwares* que tornaram possível a realização das simulações numéricas. Além disso, são apresentadas as duas metodologias empregadas, em que a primeira diz respeito à simulação numérica em CFD (para o *spray* flamejante) e a segunda, à solução da PBE que representou a formação das nanopartículas. Diferentes estudos de casos foram considerados para ambas as metodologias, onde seus resultados também são apresentados e discutidos, fazendo o fechamento do capítulo.

O Capítulo 6 apresenta as conclusões mais significativas do trabalho, bem como as sugestões para a continuação do estudo. Por fim, o trabalho é fechado com todas as referências que auxiliaram a execução da presente dissertação e do apêndice disponível, que aborda os principais códigos utilizados na abordagem unidimensional para a solução das PBE's no *software* OCTAVE.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Apesar de seu uso estar registrado desde períodos medievais, a consolidação do estudo de nanomateriais se deu ao final do século XX e, a partir daí, as descobertas quanto as suas aplicações, propriedades e formas de serem obtidas vem crescendo cada vez mais, principalmente nas últimas décadas. Nesse sentido, o presente capítulo aborda as principais características desses materiais, alguns exemplos de aplicações e quais os possíveis métodos de obtenção. Dentre eles, destaca-se a pirólise em *spray* flamejante, que também será detalhada. Além disso, será tratada a abordagem de balanço populacional, juntamente com sua equação geral, além de alguns métodos de solução, com foco no DQMOM. Ao final desse tópico, é tratado o acoplamento da PBE com CFD, onde se discute o que já foi feito na literatura. O capítulo é finalizado com alguns estudos realizados com análise numérica em FSP.

### 2.1 Nanomateriais

De acordo com Alagarasi (2011), o crescente estudo da nanociência é justificada pelo fato de que as propriedades dos materiais são fortemente dependentes do tamanho das partículas que os compõem. Os materiais nanoestruturados são caracterizados por possuírem em pelo menos uma dimensão, tamanhos de até 1  $\mu\text{m}$ . Apesar disso, não há um conceito definido quanto ao tamanho que o material deve ter para que seja definido como nano, visto que essa classificação depende do tipo de material com que se está lidando. Nessa faixa, é possível obter alguma das propriedades, tais como óticas, catalítica, elétricas, mecânicas ou magnéticas únicas, o que justifica seu crescente estudo nessas últimas décadas.

Colomban (2009) afirma em seu trabalho que há registros do uso de nanomateriais há mais de 17000 anos, no uso de argilas que continham propriedades peculiares (como boa capacidade de conversão, baixas temperaturas de sinterização e baixos custos de produção) devido a escala nano de suas matérias-primas. Os nanomateriais podem ter escala nano em uma (filmes de superfície), duas (fibras), ou três (nanopartículas) dimensões. No caso das nanopartículas, que é o foco do presente trabalho, vale lembrar que, apesar de apresentarem certas características equivalentes, o tipo de precursor e suporte que são utilizados na obtenção desse material dita certas características e intensidade que são obtidas, o que permite sua diferenciação entre os vários tipos existentes.

A partir de agora, o foco será nas nanopartículas: suas principais características,

aplicações e formas de serem obtidas.

### 2.1.1 Características e aplicações

Como já dito anteriormente, o contínuo estudo das nanopartículas se justifica pelo fato das mesmas possuírem características que podem ser consideradas, de certa forma, superiores às encontradas em materiais de maior escala.

Rittner e Abraham (1998), por exemplo, afirmam em seu trabalho que as nanopartículas apresentam uma maior reatividade quando comparada a outros tipos de materiais convencionais devido a uma maior fração de átomos presentes nas superfícies de partículas nanométricas. Essa característica é de grande interesse principalmente na área de sensores e catalisadores.

Algumas das características observadas nas propriedades das nanopartículas que se sobressaem às de materiais convencionais podem ser vistas na Tabela 1.

Tabela 1 – Mudanças nas propriedades de nanomateriais

<b>Elétrica</b>	Maior condutividade elétrica em cerâmicas e nanocompósitos magnéticos Maior resistência elétrica em metais
<b>Magnéticas</b>	Aumento da coercitividade magnética até um tamanho crítico de grão Abaixo do tamanho crítico de grão, menor coercitividade, levando a um comportamento superparamagnético
<b>Mecânica</b>	Aumento da dureza e resistência dos metais e ligas Diminuição da ductilidade, dureza e formabilidade das cerâmicas
<b>Ótica</b>	Aumento da eficiência luminescente de semicondutores

Fonte: Adaptado e traduzido de Rittner e Abraham (1998)

O uso de nanopartículas se mostra vantajoso em vários sentidos, graças a sua superioridade em propriedades químicas, físicas e mecânicas, o que torna possível sua ampla gama de aplicação. Alagarasi (2011) apresenta em seu trabalho exemplos de aplicações das nanopartículas na área de eletrônicos, sensores de gases, catálise e células combustíveis. Alguns exemplos são apresentados a seguir:

- Os semicondutores nanoestruturados, normalmente utilizados na construção de células solares, apresentam várias propriedades óticas não lineares.
- Na indústria eletrônica, pós metálicos nanométricos podem ser utilizados para a produção de materiais à prova de gases, peças densas e revestimentos porosos, graças a propriedades que eles possuem de soldagem a frio combinada com a ductilidade.

- Em relação à nanocompósitos (materiais obtidos pela incorporação de um reforço nanométrico), os magnéticos podem ser utilizados para transferência de força mecânica e refrigeração magnética.
- Os agrupamentos de metais nanoestruturados e os colóides de composição metálica são muito utilizados nas áreas catalíticas. Eles podem servir como precursores para o novo tipo de catalisadores heterogêneos e oferecem um alto nível de atividade, seletividade e vida útil em transformações químicas e na eletrocatalise.
- Os filmes nanoestruturados de óxidos metálicos estão sendo cada vez mais estudados como sensores de gás ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e hidrocarbonetos aromáticos), o que se deve a sua maior sensibilidade e seletividade. Além dessas aplicações, os óxidos metálicos podem ser utilizados em baterias recarregáveis (dióxido de manganês) e células solares (películas porosas de óxido de titânio nanoestruturado e de silício nanocristalino).

### 2.1.2 Principais Métodos de obtenção

Uma das formas de se classificar os processos de obtenção de nanopartículas é pela rota de formação: *Top-Down* ou *Bottom-Up*, esquematizada na Figura 2. Essas rotas permitem controlar o tamanho e a geometria das partículas, que garantem as propriedades físicas e químicas do material sintetizado. Uma breve explicação desses métodos é dada abaixo, seguindo o estudo de Alagarasi (2011):

*Top-Down:*

Nessa rota, são utilizadas matérias-primas em uma escala maior para então se obter as nanopartículas. Por meio de uma fonte de energia externa (física, química ou térmica), o material sofre uma decomposição estrutural até alcançar o tamanho desejado, como é o caso da moagem. Mesmo tendo equipamentos relativamente mais simples e baratos, essa

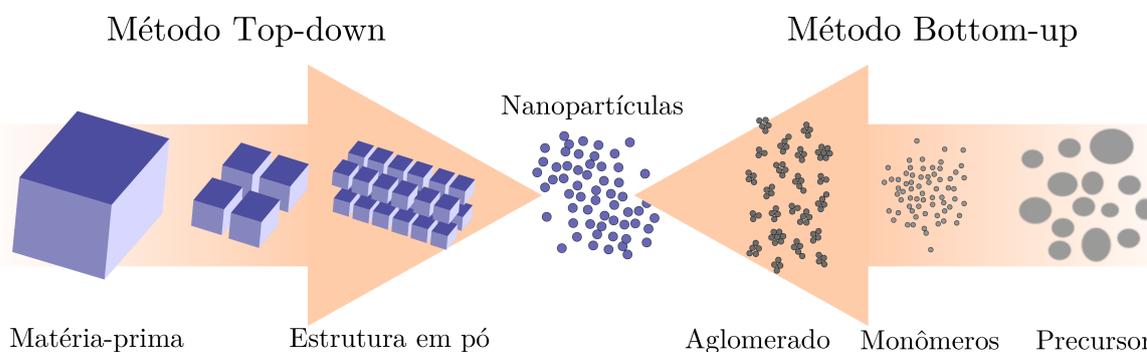


Figura 2 – Esquema da produção de nanopartículas pelos métodos *Top-down* e *Bottom-up*

abordagem pode apresentar algumas desvantagens, como: grande risco de contaminação do produto final; não é garantida uma homogeneidade na granulometria resultante; normalmente não se aumenta a microestrutura nanocristalina; além do fato desse processo poder danificar a estrutura do material, gerando partículas defeituosas. Por isso, esse método é mais utilizado para obtenção de nanocristais, onde tais empecilhos não são significantes.

#### *Bottom-Up:*

Nessa abordagem, a matéria-prima normalmente são átomos e moléculas, que passam por etapas de crescimento (síntese, agregação, aglomeração, etc.), devido a suas interações, até que atinjam a escala nano. Os precursores normalmente são líquidos ou gases que sofrem processos de ionização, dissociação, evaporação, entre outros. Nessa rota, são produzidas nanopartículas menos defeituosas, com composição química e granulometria mais homogênea e menos contaminação (HABIBA *et al.*, 2014). Normalmente os tipos de processos envolvidos nessa rota são classificados em fase líquida e fase gasosa. Apesar de terem sido utilizados por muitos anos, os processos em fase líquida possuem um grau de impureza considerável no produto final. Por isso, quando é requerido um material de alta pureza, recomenda-se a utilização de processos em fase gasosa. Dentre os principais, destaca-se o FSP, que além de apresentar um melhor controle da estrutura cristalina, assim como grande parte dos processos em fase gasosa, apresentam várias vantagens, que serão discutidas a seguir.

#### 2.1.2.1 Pirólise em *Spray* Flamejante

No processo de pirólise em *spray* flamejante, pelo menos dois combustíveis são usados: metano, para a chama suporte, e o combustível líquido, contendo o precursor. Uma revisão completa do processo FSP foi publicada por Teoh *et al.* (2010).

Uma variedade de nanopartículas cerâmicas tem sido produzida por FSP com resultados satisfatórios, indicando a viabilidade que o processo proporciona. A Tabela 2 indica alguns exemplos de nanopartículas que já foram sintetizadas por esse método, bem como os precursores utilizados. Os óxidos mistos produzidos por esse processo receberam recentemente atenção considerável devido à capacidade de produzir um material cataliticamente ativo.

Schimmoeller *et al.* (2008), por exemplo, mostraram que a seletividade catalítica da mistura de óxidos  $V_2O_5/TiO_2$  produzidos por chamas é maior em comparação com aqueles produzidos por via úmida, devido à estrutura amorfa obtida com as elevadas taxas de resfriamento em um reator FSP. Além disso, por possuir a capacidade de alta dispersão desse processo, a mistura de óxidos de molibdênio suportado em sílica-alumina mesoporosa ( $MoO_3/SiO_2-Al_2O_3$ ) produzida mostrou uma atividade mais elevada do que a obtida em um catalisador convencional (DEBECKER *et al.*, 2011). Resultados semelhantes também foram relatados por Høj *et al.* (2013), que prepararam um catalisador de  $CoMo/Al_2O_3$

Tabela 2 – Exemplos de nanopartículas produzidas por FSP e seus respectivos precursores

	<b>Nanopartícula sintetizada</b>	<b>Precursor utilizado</b>	<b>Referência</b>
<b>Cerâmica</b>	TiO <sub>2</sub>	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> TiOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	[a]
	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> MgO <sub>6</sub>	[b]
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	[c]
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	[d]
		Al(C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	[e]
	ZrO <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>40</sub> O <sub>4</sub> Zr	[d] e [e]
<b>Óxido metálico individual</b>	SiO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> OSi <sub>2</sub>	[f]
	ZnO <sub>2</sub>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	[g]
<b>Óxidos mistos</b>	Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> CeO <sub>7</sub>	[h]
	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /ZrO <sub>2</sub>	(C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Co/Zr(OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>	[i]

FONTE: [a] Bickmore *et al.* (1998); [b] Bickmore *et al.* (1996); [c] Li *et al.* (2009); [d] Karthikeyan *et al.* (1997); [e] Kilian e Morse (2001); [f] Mädler *et al.* (2002); [g] Tani *et al.* (2004); [h] Stark *et al.* (2003) e; [i] Teoh *et al.* (2010).

com uma dispersão elevada de cobalto e de molibdênio no suporte de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), resultando em uma atividade de 75% do catalisador comercial.

Quanto aos fenômenos envolvidos na produção de nanopartículas por pirólise em *spray* flamejante, se destacam a nucleação, aglomeração e sinterização. A nucleação é o fenômeno inicial e pode ser descrito como sendo a concentração dos átomos e íons presentes nas gotículas do precursor, que vão se nucleando até que ocorra a queima dessas gotículas e as partículas primárias sejam formadas.

Após a nucleação dos monômeros, que resultam nas partículas primárias, o fenômeno de aglomeração começa a ser visto, onde as mesmas começam a colidir e formar aglomerados que, em altas temperaturas, sinterizam e dão origem a novas partículas primárias (dessa vez, maiores). O fenômeno de aglomeração e sinterização ocorrem de forma praticamente simultânea até que as partículas saiam da região de altas temperaturas.

A representação das nanopartículas para simulação numérica do processo de FSP pode ser feita de diversas formas e a escolha da abordagem a ser utilizada é decisiva para que seja possível acompanhar a evolução das características desse produto, considerando todos os fenômenos envolvidos, sem que haja perda significativa de informações. Em relação a descrição do movimento dessas partículas, duas abordagens podem ser utilizadas: Euleriana ou Lagrangiana.

Na abordagem Euleriana, um intervalo de tempo e volume (ou seção) de controle

são escolhidos e a variação das propriedades do campo do escoamento são descritas em função das coordenadas espaciais e temporais. Na abordagem Lagrangiana, há um acompanhamento da trajetória real do movimento de cada partícula. Uma forma clássica de entender estas abordagens consiste em pensar em uma análise a ser feita das propriedades do escoamento de um rio. Se o observador coloca nas margens deste rio uma sonda, que acompanha a variação dessas propriedades de um ponto fixo, tem-se uma abordagem Euleriana. Se este observador coloca a sonda para se mover a jusante com a água, tem-se uma abordagem Lagrangiana.

Em relação a viabilidade da utilização dessas abordagens sabe-se que, apesar da Lagrangiana fornecer mais informações sobre as propriedades das partículas, de forma geral, sua implementação é custosa e nem sempre possível. Por outro lado, a abordagem Euleriana, mesmo possuindo uma implementação menos complexa, não fornece todas as informações necessárias para uma boa representação das partículas no processo como um todo. Uma alternativa para lidar com essas desvantagens é a utilização da abordagem Euleriana juntamente com o balanço populacional, que será apresentado a seguir.

## 2.2 Balanço Populacional

O balanço populacional busca a representação matemática do comportamento de uma população de partículas. Sua aplicação vai desde o campo da física (geofísica, meteorologia, etc.) até da biologia (populações celulares) e por isso, essa representação vem se tornando cada vez mais útil.

Nesse sentido, esta seção apresenta a equação geral de balanço populacional e o detalhamento dos termos de agregação e quebra de partículas. Além disso, são apresentados também alguns métodos utilizados para a sua solução, especificamente o QMOM e DQMOM.

### 2.2.1 A Equação de Balanço Populacional

Segundo Ramkrishna (2000), as partículas de uma população podem ser descritas pela densidade de uma variável extensiva adequada. Essas partículas são dotadas de vetores de coordenadas internas ( $\boldsymbol{\xi}$ ) e externas ( $\boldsymbol{x}$ ). A primeira fornece características e propriedades das partículas usadas para sua diferenciação, e é representada pelo vetor  $\boldsymbol{\xi} \equiv (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_d)$ , onde  $d$  é o número de propriedades internas das partículas. Já as coordenadas externas fornecem a localização física das partículas, e são representadas pelo vetor  $\boldsymbol{x} \equiv (x_1, x_2, x_3)$ . A Figura 3 ilustra um escoamento gás-líquido, onde se exemplifica as coordenadas internas e externas envolvidas no balanço populacional.

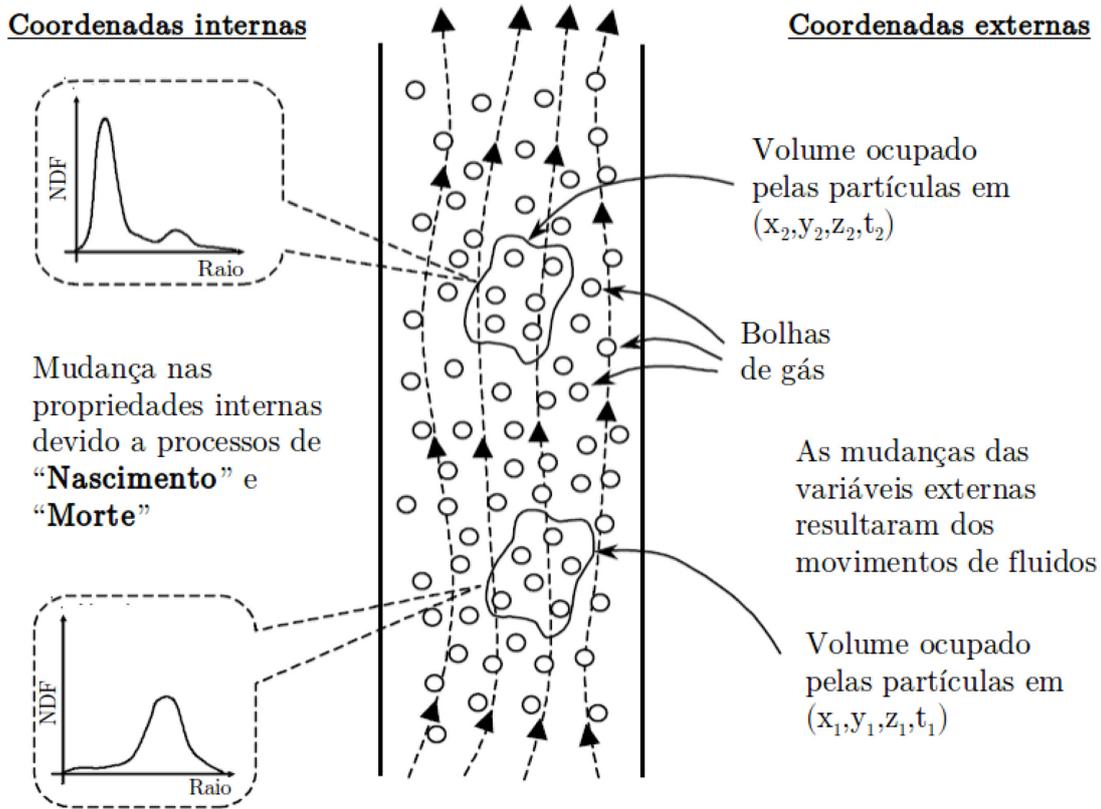


Figura 3 – Exemplo ilustrativo das coordenadas internas e externas no balanço populacional de um escoamento gás-líquido

Fonte: Adaptado e traduzido de Yeoh e Tu (2009)

O campo vetorial que caracteriza a fase contínua é definido pela Equação 2.1:

$$\mathbf{y}(\mathbf{x}, t) \equiv [\mathbf{y}_1(\mathbf{x}, t), \mathbf{y}_2(\mathbf{x}, t), \dots, \mathbf{y}_c(\mathbf{x}, t)], \quad (2.1)$$

onde  $\mathbf{y}_i$  representa as  $c$  variáveis da fase contínua que afetam o comportamento das partículas individuais ou de sua população.

Por definição, a densidade numérica de partículas (NDF) é representada por  $n(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{x}, t)$  e ela é responsável por quantificar a média do número esperado de partículas por unidade de volume do espaço de estado.

A densidade numérica deve ser sensível para permitir a diferenciação em relação a qualquer argumento para que, a partir dela, possa ser possível calcular as variáveis que são importantes para representar um sistema.

Nesse sentido, o número médio de partículas no sistema ( $N_T$ ) em um domínio  $w_x \times w_\xi$  pode ser obtido pela Equação 2.2

$$N_T = \int_{w_\xi} \int_{w_x} n(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{x}, t) dV_x dV_\xi. \quad (2.2)$$

Pode-se ainda definir a taxa de variação dessas coordenadas. Para as coordenadas externas, essa taxa é representada por  $\dot{\mathbf{X}}(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, t)$  e pode ser interpretada como o vetor

velocidade das partículas. De forma análoga, a taxa de variação das coordenadas do espaço interno, dado por  $\dot{\boldsymbol{\xi}}(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{x}, \mathbf{Y}, t)$ , é o vetor das taxas de variação das propriedades das partículas.

Com posse dessas definições, é possível obter o fluxo de partículas através do espaço físico ( $n(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{x}, t)\dot{\mathbf{X}}(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{x}, \mathbf{Y}, t)$ ) e das coordenadas internas ( $n(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{x}, t)\dot{\boldsymbol{\xi}}(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{x}, \mathbf{Y}, t)$ ). Por fim, fazendo  $h(\boldsymbol{\xi}, t)$  uma taxa líquida de nascimento ou morte por quebra ou agregação, é obtida, finalmente, a PBE generalizada, conforme a Equação 2.3, que deve ainda ser complementada com as condições iniciais e de contorno:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \underbrace{\nabla_{\mathbf{x}} \cdot \dot{\mathbf{X}}n}_I + \underbrace{\nabla_{\boldsymbol{\xi}} \cdot \dot{\boldsymbol{\xi}}n}_{II} = \underbrace{h}_{III}. \quad (2.3)$$

Nessa equação, pode-se reconhecer que os termos *I* e *II* representam o transporte advectivo das partículas no espaço físico e no espaço das coordenadas internas, respectivamente. O termo *III* representa as variações discretas da população, de tal forma que a partícula depende das suas iterações para que haja variação da coordenada interna.

## 2.2.2 Métodos de Solução

Como observado na seção anterior, a PBE é uma equação com presença de termos não-lineares. Em alguns casos gerais mais simples, não muito comuns, é possível obter a solução analítica, como no trabalho apresentado por McCoy e Madras (2003). Nos demais, onde não é possível realizar tantas simplificações, a solução analítica da PBE se torna muito complexa e sua discretização numérica demanda de um grande esforço computacional e, por isso, alguns métodos numéricos foram desenvolvidos para suprir essa necessidade.

Para avaliar a escolha do método de solução mais adequado, deve-se levar em conta o tipo de problema em que se está abordando, como por exemplo, problemas uni ou multivariados. Segundo Marchisio e Fox (2013), no caso de PBE espacialmente homogêneas, os métodos numéricos que as solucionam podem ser basicamente agrupados em: métodos de classes; método de Monte Carlo; métodos de momentos e; métodos baseados em quadratura de momentos.

O método das classes proposto por Marchal *et al.* (1988) consiste basicamente na discretização das coordenadas internas, de forma a transformar as equações diferenciais parciais em um sistema diferencial linear. Cada parte dessa discretização é chamada classe, e seu espaçamento pode ser constante ou variável. Fazendo isso, a PBE é escrita para cada classe. Essa abordagem permite um grau de aproximação relativamente satisfatório quando se trabalha com um número de classes elevado porém, um grande esforço computacional é demandado para garantir um bom resultado, sendo essa uma de suas principais desvantagens.

O método de Monte Carlo se mostra uma técnica versátil pois, em vez de se preocupar com a solução das equações mestres, é feita uma abordagem estocástica nas variações dos estados do sistema, o que caracteriza o processo como uma cadeia de Markov. Dessa forma, as equações diferenciais não são necessárias, uma vez que é criada uma realização artificial do comportamento do sistema particulado, por meio de números aleatórios para prever essa distribuição. Entretanto, o método é limitado pela sua forte dependência com a definição dos estados do sistema, além de não ser capaz de representar todas as partículas de forma fidedigna (LAURENZI *et al.*, 2002).

Haja vista que o foco do trabalho é utilizar o método dos momentos, especificamente o DQMOM para realizar seu fechamento, ambos serão apresentados de forma mais detalhada a seguir. Primeiramente, será discutido um pouco sobre o Método dos Momentos e, suas vantagens e limitações. Logo em seguida, serão introduzidos os métodos baseados em quadratura de momentos (QMOM e DQMOM), que surgiram como alternativas para contornar as limitações do primeiro método.

### 2.2.2.1 Métodos dos Momentos

Os métodos dos momentos propostos por Hulburt e Katz (1964) consistem na resolução da PBE por meio dos momentos da NDF visto que, na maioria dos casos, não é necessário acompanhar a evolução da NDF em si. Para isso, deve-se considerar que as coordenadas internas e externas são capazes de descrever completamente o estado da partícula para que seja possível escrever um conjunto de equações diferenciais de primeira ordem ordinárias. Além disso, os autores consideram que as coordenadas internas devem incluir a velocidade real da partícula, cuja evolução com o tempo deve ser descrita por outras leis de transporte. Dessa forma, cada ponto no espaço de fase da partícula passa a representar seu estado instantâneo e assim, em cada um desses pontos, pode-se prever a trajetória que mostra como esse estado evolui no tempo. A Equação 2.4 apresenta a definição de um momento  $k$  ( $m_k$ ) para uma distribuição monovariada:

$$m_k = \int_{-\infty}^{+\infty} \xi^k \cdot n(\xi, \mathbf{x}, t) d\xi. \quad (2.4)$$

O momento de ordem zero ( $k = 0$ ) representa a densidade numérica total das partículas. Para os momentos de ordem superior, a definição varia de acordo com a variável interna que se está considerando. No caso da massa das partículas, o momento de ordem 1 ( $k = 1$ ) é a própria densidade mássica das partículas.

Utilizando esse método, apenas os momentos são transportados, e não a própria NDF, fato que facilita a sua implementação e diminui o custo computacional. Entretanto, os termos-fonte devem ser escritos para que seja possível calculá-los como os momentos estatístico, e essa é a principal limitação do MOM uma vez que, para ordens elevadas, não é conhecida a forma com que os termos fonte alteraram os momentos estatísticos. De

forma a contornar esse problema, outros métodos são utilizados em conjunto para permitir esse fechamento, gerando os métodos híbridos.

### 2.2.2.2 Método QMOM e DQMOM

*QMOM:*

Proposto por McGraw (1997), o método consiste na aproximação das equações de evolução dos momentos de uma distribuição por uma quadratura do tipo Gaussiana, que explicita os pesos (densidade numérica da fase -  $w_n$ ) e abcissas (valor da propriedade em cada fase -  $\xi_n$ ) de cada momento. Dessa forma, o momento passa a ser representado conforme descrito pela Equação 2.5, tal que  $N$  pontos de quadratura são capazes de calcular os  $2N$  primeiros momentos:

$$m_k = \sum_{n=1}^N \xi_n^k \cdot w_n. \quad (2.5)$$

No caso de uma PBE monovariada, o cálculo dos pesos e abcissas podem ser feitos, por exemplo, por meio do algoritmo Produto-Diferença (PD), proposto por Gordon (1968), que são baseados nos  $2n$  primeiros momentos.

A principal desvantagem desse método é justamente a necessidade de realizar a inversão dos momentos em cada iteração para se obter os pesos e abcissas, gerando uma perda de eficiência numérica para problemas multivariados, uma vez que é demandado muito tempo nessa etapa, inviabilizando seu uso, em termos computacionais. Além disso, o método pode não representar de forma realística sistemas polidispersos para casos com forte influência convectiva (MARCHISIO; FOX, 2005).

*DQMOM:*

Considerado uma grande evolução do QMOM, o método apresentado por Marchisio e Fox (2005) consiste no acompanhamento dos próprios pesos e abcissas da aproximação de quadratura, ao invés de acompanhar os momentos da distribuição. Dessa forma, a inversão é feita diretamente nas equações de momentos que realizam o avanço dos pesos e abcissas presentes na aproximação de quadratura, aproximando as equações que transportam os pesos e abcissas de forma que não seja necessário inverter os momentos para calcular os termos-fonte.

Assim, a NDF passa a ser representada pelo somatório de funções delta de Dirac, conforme a Equação 2.6:

$$n(\boldsymbol{\xi}, \mathbf{x}, t) = \sum_{\alpha=1}^n w_{\alpha} \cdot \delta(\boldsymbol{\xi} - \boldsymbol{\xi}_{\alpha}). \quad (2.6)$$

Utilizando essa abordagem, toda a população de partículas passa a ser representada pelo conjunto de  $n$  fases dispersas e cada fase é caracterizada por seu respectivo peso e abscissa. A resolução da PBE pelo DQMOM consiste na substituição da Equação 2.6 na Equação 2.3, que resulta em  $2n$  equações de transporte para os pesos e abscissas.

Vale ressaltar que, ao aplicar esse método, deve-se escolher o conjunto de momentos que irão ser seguidos (explicitados), uma vez que qualquer outro momento que for requerido posteriormente, será aproximado por meio dos pesos e abscissas obtidos pelo método.

Após a exposição do conceito teórico por trás dos estudos propostos para este trabalho, é importante realizar uma investigação do que já foi feito na literatura, ressaltando possíveis lacunas e a contribuição do presente trabalho, contextualizado em alguns trabalhos realizados até aqui. Dessa forma, será abordado a seguir como o processo de FSP vem sendo modelado e as principais perspectivas à cerca de sua simulação numérica. Além disso, também será apresentado a utilização de métodos de momentos para a solução da PBE.

### 2.2.3 Acoplamento da PBE com CFD

Técnicas de Fluidodinâmica Computacional (CFD) são usualmente utilizadas para a representação numérica de processos reais por reduzir a quantidade de experimentos físico, que demandam um investimento de recursos e tempo que muitas vezes podem ser evitados ao se analisar, por exemplo, os fenômenos físicos e químicos de um processo, os principais parâmetros que interferem em variáveis de peso ou até mesmo no estudo de melhores condições operacionais.

Dentro deste contexto, é importante destacar também a flexibilidade que a Fluidodinâmica Computacional possui para o acoplamento de modelos de balanço populacional, que vêm gerando resultados satisfatórios e permitem análises mais rápidas e detalhadas dos processos quando comparadas as simulações feitas por abordagens Lagrangianas. A utilização de abordagens Euleriana-Euleriana sem esse acoplamento resulta na utilização de apenas valores médios da variável de interesse, sem que possa ser feita sua reconstrução da distribuição, ocasionando em perdas consideráveis de informações (ZHAN *et al.*, 2017).

Trabalhos como os apresentados por Torabmostaedi *et al.* (2013) e Gröhn *et al.* (2012) fazem uso de simulações CFD bidimensionais do *spray* flamejante, aplicando o modelo de balanço populacional monodisperso para descrever a evolução das nanopartículas.

Yang *et al.* (2017) estudaram o efeito de altas pressões sobre a deformidade e quebra das bolhas em um reator de coluna de bolhas por meio do acoplamento CFD-PBE em uma abordagem multifásica 2-D. Os perfis de fluxo, razão volumétrica de gás e taxa de dissipação da energia turbulenta obtidas via CFD foram utilizados para resolver a PBE e obter a distribuição do tamanho das bolhas na linha central do reator para diferentes

velocidades de gás. Os autores tiveram uma boa predição do efeito da pressão sobre a razão volumétrica de gás e na distribuição do tamanho das bolhas pelo modelo CFD-PBE acoplado nos regimes homogêneo e heterogêneo em que foi observado que, para pressões elevadas, o rompimento da bolha é significativamente aumentado, o que diminui o tamanho da bolha, aumenta o tempo de retenção de gás e atrasa a transição do regime homogêneo para heterogêneo.

Na área de tratamento de resíduos, a utilização da abordagem CFD-PBE também se mostrou eficiente. Em Cai *et al.* (2017), esse acoplamento foi utilizado para caracterizar a separação óleo-água em escala micro e macro das gotículas de óleo em um processo de flotação. Para isso, foram considerados os fenômenos de coalescência e quebra das gotículas de óleo, que foram utilizados como termos fonte da PBE. Mesmo desconsiderando a fase gasosa do escoamento, referente às microbolhas presentes na aderência e transporte das gotículas de óleo, a utilização do método gerou bons resultados, em que foi constatado que taxas moderadas de fluxos são ideais para uma separação óleo-água mais eficiente.

Além das áreas citadas, o acoplamento CFD-PBE também teve um bom desempenho em processos de polimerização em suspensão (XIE *et al.*, 2018), cristalizadores de leito fluidizado (ZHENG *et al.*, 2017), emulsificação em rotor-estator (CHEN *et al.*, 2019), entre outros. Graças à utilização da PBE, juntamente com modelos capazes de representar os fenômenos envolvidos, boas reconstruções de variáveis de interesse puderam ser feitas, servindo como base para melhorias de condições operacionais desses processos e um melhor entendimento da forma com a qual os fenômenos envolvidos acontecem.

Em relação as formas de solução da PBE, trabalhos na literatura retratam diferentes métodos, dentre eles: o discreto, como o utilizado no trabalho de Cai *et al.* (2017); o das classes, apresentado por Yang *et al.* (2017) e Chen *et al.* (2019); o de Monte Carlo, conforme visto em Skenderović *et al.* (2018) e em Xu *et al.* (2017); o QMOM, como o utilizado em Xie *et al.* (2018) e Zheng *et al.* (2017).

Se tratando de nanopartículas, que é o foco deste trabalho, técnicas para solução da PBE mais adequadas devem ser utilizadas, uma vez que a necessidade de se trabalhar com uma PBE bivariada torna inviável o custo computacional de técnicas como de Monte Carlo e das classes (ZUCCA *et al.*, 2007).

Dale *et al.* (2017) realizaram a comparação de quatro dos métodos conhecidos para solução da PBE, de forma a investigar a dissolução de nanopartículas em meios fluviais, sendo eles: de classes, Monte Carlo, DQMOM e QMOM estendido. Os autores obtiveram melhores resultados para o método de classes e o DQMOM em relação aos outros métodos para quase todas as análises feitas. Ao levar em consideração a agregação das partículas, o método DQMOM gerou resultados com erro  $\leq 2\%$  em segundos, enquanto que o método de classes demandou cerca de 1,5 horas, apesar de ter obtido resultados mais precisos que o DQMOM para testes de dissolução. Os autores concluíram que o DQMOM, mesmo não

tendo apresentado os resultados mais precisos para todos os casos, é o mais promissor ao se levar em conta a qualidade dos resultados e a demanda computacional requerida.

Conclusões similares foram obtidas em (ZHENG *et al.*, 2019) para estudar a dispersão de um escoamento líquido-líquido em um processo de extração de leito fluidizado por *spray*, em que os autores compararam a solução da PBE para o método das classes e os métodos QMOM e DQMOM. Apesar do primeiro método ter representado melhor a distribuição do tamanho das partículas, o custo computacional requerido o tornou inviável. Entre os métodos de quadratura de momentos comparados, o DQMOM apresentou um melhor desempenho para modelar o *spray* considerando a quebra e agregação das gotículas.

A aplicação do DQMOM também pode ser vista em trabalhos que envolvem mistura em sistemas particulados (MAZZEI *et al.*, 2009), formação de fuligem em chamas turbulentas (ZUCCA *et al.*, 2006) coagulação e sinterização (FOX, 2006) e produção de nanopartículas (ZUCCA *et al.*, 2007), que mostraram sucesso na aplicação do método a sistemas multivariados e a simplicidade da incorporação e implementação nos códigos de CFD.

Após a análise de trabalhos encontrados na literatura, pôde-se constatar que bons resultados foram obtidos ao se utilizar o acoplamento CFD-PBE, com variações de acordo com o método utilizado para solucionar a PBE. Dentre eles, o DQMOM se destaca por apresentar uma boa acurácia, levando em consideração o custo computacional requerido. Além desse acoplamento, é importante também realizar um levantamento do que já foi feito em relação a simulação computacional do processo em questão (o FSP), que será apresentado a seguir.

## 2.3 Análises numéricas de FSP

Investigações numéricas do processo FSP têm possibilitado capturar diversos aspectos de fenômenos físico-químicos em escalas de tempo e espaço distintas. O desenvolvimento de modelos para simulação do *spray* flamejante e de formação e crescimento das partículas é intrínseco porque estão conectados com parâmetros de entrada, tais como composição, estado dos reagentes, vazão volumétrica e características das nanopartículas (como a distribuição de tamanho, porosidade, morfologia e cristalinidade, por exemplo). Estas informações contribuem para estudos de otimização e controle, acelerando o processo de *scale-up*, minimizando o tempo gasto com exaustivos experimentos e diminuindo os custos de produção (TORABMOSTAEDI *et al.*, 2013).

A literatura apresenta modelos monodispersos, de momento, seccionais e de Monte-Carlo, que descrevem o crescimento das partículas em chamas (KAMMLER *et al.*, 2001). Em Kodas e Hampden-Smith (1999), uma introdução de modelos da dinâmica de crescimento das partículas, bem como a importância do método de combustão para garantir a

qualidade final das nanopartículas podem ser observados. Gröhn *et al.* (2012) também apresentam em seu trabalho uma discussão da dinâmica fluido-partícula durante a combustão do *spray* aerossol para a síntese de  $ZrO_2$ .

Modelos complexos que descrevem o crescimento das nanopartículas, distribuição de tamanhos e reações de superfície podem ser vistos em trabalhos como Jeong e Choi (2003), Johannessen *et al.* (2000), Lee *et al.* (2001) e Rosner e Pyykönen (2002), que simularam a produção de nanopartículas de óxidos de titânio, alumínio, sílica e alumina, respectivamente. Moody e Collins (2003) utilizaram Simulação Numérica Direta aplicada à mistura, reação, nucleação e crescimento das partículas de titânio em chama turbulenta para avaliar a interação desses fenômenos.

Roth (2007) discute aspectos de modelagem que necessitam ser resolvidos na aplicação do balanço populacional para as nanopartículas, principalmente do ponto de vista da combustão e formação das partículas. Da mesma forma, Skenderović *et al.* (2018) apresentaram a importância do estudo da polidispersividade das gotículas, que afetaram fortemente a formação e crescimento das nanopartículas. Para as fuligens, (KELESIDIS *et al.*, 2017) também realizaram um estudo da dinâmica de evolução da estrutura das mesmas por meio da aglomeração e crescimento superficial analisando a dimensão fractal e expoente de mobilidade mássica.

Segundo Torabmostaedi e Zhang (2014a), o conhecimento dos parâmetros envolvidos na modelagem do processo de FSP é de suma importância, haja vista que um melhor entendimento dos fenômenos envolvidos no crescimento das partículas contribuem para garantir as formas de operações que resultem em nanopartículas de maior qualidade. Por isso, o autor investigou a influência da concentração e vazão do precursor e a potencial utilização de gás de dispersão residual no processo.

Modelos que consideram a transferência de massa, movimento e energia entre as gotículas e o gás circundante têm sido bem documentados na literatura, sendo utilizados para prever a variação de velocidade, tamanho e temperatura de gotículas móveis (ZHIFU *et al.*, 2013). Medições da estrutura de *sprays* densos mostram que a região de escoamento é dispersa e a atomização envolve quebras primárias na superfície líquida, enquanto efeitos de colisões são pouco significativos (FAETH *et al.*, 1995).

Park *et al.* (2009) apresentaram em seu trabalho os efeitos da temperatura do combustível sobre o comportamento do *spray* flamejante do processo, em que foi constatado uma maior evaporação do biodiesel para maiores temperaturas do combustível, que também gerou um aumento do tamanho das gotículas. Ainda em relação às variáveis de entrada, Torabmostaedi e Zhang (2018) constataram a influência das taxas de alimentação de precursor e do uso de gás de dispersão sobre a altura de chama do *spray* e a taxa de produção de  $TiO_2$ . Os autores também concluíram que a utilização de ar como gás de arraste gerava chamas levemente maiores e diâmetros das partículas primárias equivalentes

ou ligeiramente menores quando comparado com os resultados obtidos para oxigênio puro.

O trabalho apresentado por Torabmostaedi *et al.* (2013) permitiu um melhor conhecimento sobre o escoamento multifásico do processo. Segundo os autores, que utilizaram um modelo de aerossol monodisperso de CFD acoplado, a formação de nanopartículas após a vaporização e combustão do precursor líquido no *spray* flamejante e a sua dinâmica não possuem influência significativa no escoamento multifásico. Ainda assim, a modelagem desse sistema é uma tarefa complexa uma vez que, de acordo com Noriler *et al.* (2014b), as características turbulentas do escoamento são acopladas às reações químicas, bem como à formação e crescimento de nanopartículas.

Bianchi Neto *et al.* (2018) investigaram diferentes mecanismos de reação química para a modelagem da combustão da mistura precursor-solvente, em que foram avaliados como esses mecanismos influenciavam a temperatura da chama e a evolução das nanopartículas de  $ZrO_2$  no processo.

Além dos fenômenos envolvidos no processo e os tipos de escoamento, as considerações quanto a geometria do reator também deve ser avaliada. Em relação ao bico atomizador, Torabmostaedi e Zhang (2014b) estudaram o efeito da geometria do mesmo, especificamente, o tamanho do *gap*, sobre os perfis de temperatura e velocidade, evaporação de gotículas e crescimento de partículas.

No que diz respeito a representação da geometria do reator de FSP, Noriler *et al.* (2014a) realizaram um estudo a fim de avaliar a importância de abordagens bi e tridimensionais em condições de operação padrão. O trabalho foi baseado na metodologia do Índice de Convergência de Malha (*Grid Convergence Index - GCI*) para avaliar a independência de malha para ambas as abordagens, onde para cada uma, foram analisados os perfis de temperatura, velocidade e massa de gotícula evaporada. De forma geral, um comportamento semelhante foi observado nas abordagens, onde pequenas variações (em torno de 3,5%) de temperatura e morfologia da chama foram observadas. Dessa forma, nota-se que é válido adotar uma simplificação bidimensional axissimétrica para representar o reator, visto que seu custo computacional é consideravelmente menor do que a utilização de uma abordagem tridimensional.

## 2.4 Fechamento do capítulo

Ao longo do capítulo apresentado, foi discutido a importância das nanopartículas devido as suas características peculiares consideradas superiores às de materiais convencionais, que proporciona uma ampla faixa de aplicações. Em meio as diversas formas de obtenção, destaca-se o FSP, que permite um melhor controle da faixa de tamanhos obtidos e um maior grau de pureza de produtos. Para simulações numéricas de tais processos, é importante a utilização de uma abordagem estatística que seja capaz de representar

o conjunto da população de partículas, descrevendo o seu comportamentos por meio de variáveis operacionais. Dentre as abordagens existentes, tem-se o balanço populacional, que busca de maneira matemática explicar as formas pelas quais as partículas são formadas ou desaparecem do sistema. Para problemas multivariados, a solução de uma PBE se torna mais complexa, necessitando de métodos mais apropriados, tal como o DQMOM, que se baseia nos momentos da NDF. Ao se estudar o que já foi feito na literatura, foi possível realizar um levantamento de trabalhos anteriores, em que foi constatado que a maioria dos autores citados não exploram a polidispersividade das nanopartículas em seus modelos. Em meio a toda a base teórica apresentada, será discutida no próximo capítulo a modelagem matemática que foi utilizada para representar cada fase presente no processo de FSP.

## 3 MODELAGEM MATEMÁTICA

### 3.1 Hipóteses assumidas

A modelagem matemática do processo FSP proposta foi baseada no trabalho apresentado por Noriler *et al.* (2014b), onde as hipóteses consideradas pelos autores foram mantidas, sendo elas:

- A fase contínua pode ser representada por uma abordagem Euleriana e as gotículas dispersas por uma abordagem Lagrangiana com acoplamento de duas vias entre as fases;
- O escoamento multifásico pode ser analisado sob condições de estado estacionário sem perda significativa de informação;
- A fase contínua gasosa sob condições turbulentas é representável por equações de Navier-Stokes com médias de Reynolds;
- A viscosidade turbulenta pode ser representada como uma função do gradiente da média temporal de velocidade;
- As gotículas, como a fase dispersa, são representáveis por um modelo de distribuição de tamanho do tipo Rosin-Rammler-Sperling-Bennet;
- A formação de nanopartículas após a vaporização e combustão do precursor líquido no *spray* flamejante, assim como sua dinâmica, não influenciam no escoamento multifásico e, por isso, não precisam ser consideradas (acoplamento de uma via para as nanopartículas) e;
- A nucleação e o crescimento das nanopartículas podem ser representados pela equação de balanço populacional, que podem ser resolvidas pelo DQMOM.

Além dessas hipóteses, também foram levadas em consideração a radiação do processo e as transferências de calor e massa entre fases, incluindo a vaporização, assim como foi feito pelos autores. Dessa forma, considerando as hipóteses assumidas, será apresentada na seção a seguir, a modelagem que será utilizada no escoamento gás-líquido, também seguindo o trabalho proposto por Noriler *et al.* (2014b), utilizada para modelar o *spray* flamejante no processo de FSP. Além disso, também será apresentada a modelagem considerada para representar a formação das nanopartículas por meio de uma abordagem Euleriana acoplada com balanço populacional. Vale ressaltar que, embora os modelos considerados estejam no estado estacionário, foram mantidos os termos transientes por conveniência.

## 3.2 Modelagem da fase gasosa

Uma abordagem Euleriana foi utilizada para representar a fase gasosa, onde o foco da modelagem é sobre um referencial fixo, de tal forma que as partículas não são seguidas individualmente, porém é possível especificar a velocidade em cada ponto do espaço para um tempo  $t$ .

### 3.2.1 Equação da continuidade

Para a Equação da continuidade tem-se que:

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

onde:  $\rho$  é a massa específica e  $\mathbf{v}$ , o vetor de velocidade, ambos do gás;  $a_d$ , a área superficial da gotícula por unidade de volume e;  $M_d$ , o fluxo mássico de evaporação, que representa a quantidade de massa obtida pela fase contínua a partir da fase discreta, devido à evaporação das gotículas líquidas.

### 3.2.2 Balanço da quantidade de movimento

O balanço da quantidade de movimento pode ser expresso como:

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

em que:  $P$  é a pressão;  $\mathbf{g}$ , o vetor gravidade;  $\rho_d$ , a massa específica da gotícula;  $\mathbf{F}_D$ , a força de arraste por unidade de massa da gotícula e;  $\boldsymbol{\tau}_{ef}$ , o tensor tensão efetivo que, para um fluido Newtoniano, é descrito pela Equação (3.3):

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

onde:  $\mu_{ef}$  é a viscosidade efetiva do gás e;  $\mathbf{I}$  é o tensor identidade.

### 3.2.3 Balanço de energia térmica

Para o balanço de energia térmica da fase gasosa, tem-se que:

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

em que:  $H$  é a entalpia específica do gás;  $\lambda_{ef}$ , a condutividade térmica efetiva;  $T$  e  $T_d$ , as temperaturas do gás e da gotícula, respectivamente;  $h_\infty$ , o coeficiente de transferência de calor;  $h_{vap}$ , o calor latente de vaporização;  $\mathbf{q}_r$ , o fluxo de calor por radiação e;  $h_{r,rx}$  e  $R_r$ , a entalpia e taxa global da  $r$ -ésima reação, que pode ser expressa como ( $R_r = R_{i,r} / f_{i,r}$ ),

onde  $R_{i,r}$  é a taxa de produção/consumo da espécie  $i$  na  $r$ -ésima reação e  $f_{i,r}$ , o coeficiente estequiométrico do reagente  $i$  na reação  $r$ .

Os dois últimos termos presentes na Equação (3.4) representam as fontes de energia proveniente da radiação ( $I$ ) e das reações químicas ( $II$ ).

### 3.2.4 Balanço das espécies químicas

O balanço das espécies químicas do gás pode ser expresso como sendo:

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

em que:  $Y_i$  é a fração mássica da espécie  $i$ ;  $\mathbf{J}_{i,ef}$ , o fluxo difusivo efetivo da espécie  $i$  e;  $M_{d,i}$ , o fluxo mássico da espécie  $i$ , que foram gerados pela evaporação das gotículas. O fluxo difusivo pode ser representado pela Lei de Fick, conforme apresentado pela Equação (3.6):

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

em que  $D_{i,ef}$  é o coeficiente de difusão mássica efetivo para a espécie  $i$  na mistura e  $D_{T,i}$ , o coeficiente de difusão termoforético.

## 3.3 Modelagem da fase líquida

A fase líquida, que é composta pelas gotículas líquidas de precursor, foi representada por uma abordagem Lagrangiana. Nela, a modelagem é feita de tal forma que as partículas presentes na fase são acompanhadas, de tal forma que se torna possível obter a posição a cada instante de tempo.

Foi feita uma consideração multicomponente (solvente e precursor), de modo que a massa de cada gotícula será calculada como a soma da massa dos componentes que compõe essa gotícula, conforme a Equação (3.7):

$$m_d = \sum_{i=1}^{nc} m_{d,i}, \quad (3.7)$$

onde  $m_d$  e  $m_{d,i}$  são a massa total e do componente  $i$ , respectivamente, e  $nc$  é o número total de componentes na mistura. A massa específica de cada gotícula ( $\rho_d$ ) é definida como:

$$\rho_d = \left( \sum_{i=1}^{nc} \frac{m_{d,i}}{m_d \rho_{d,i}} \right)^{-1}, \quad (3.8)$$

onde  $\rho_{d,i}$  é a massa específica do componente  $i$

### 3.3.1 Balanço de forças para cada gotícula

O balanço de forças para cada gotícula da fase líquida pode ser descrito como:

$$m_d \frac{d\mathbf{u}}{dt} = m_d \mathbf{F}_D(\mathbf{v} - \mathbf{u}) - m_d \left( \frac{\rho_d - \rho}{\rho_d} \right) \mathbf{g} - \mathbf{u} \frac{dm_d}{dt}, \quad (3.9)$$

onde  $\mathbf{u}$  é a velocidade da gotícula. Nessa equação, são incluídas as forças de arraste e gravitacional. Além disso, é considerada a variação temporal da massa da gotícula devido à mudança de fase.

### 3.3.2 Balanço de energia para cada gotícula

O balanço de energia de cada gotícula presente na fase líquida é expresso por:

$$m_d c_{Pd} \frac{dT_d}{dt} = A_d h_\infty (T - T_d) + A_d \epsilon_d \sigma (\theta_R^4 - T_d^4) + \underbrace{\sum_{i=1}^{nc} h_{vap,i} \frac{dm_{d,i}}{dt}}_I, \quad (3.10)$$

em que:  $c_{Pd}$  e  $A_d$  são, respectivamente, o calor específico e a área superficial, ambos da gotícula;  $\sigma$ , a constante de Stefan-Boltzmann;  $\epsilon_d$ , a emissividade da gotícula;  $h_{vap,i}$ , o calor latente de vaporização do componente  $i$  e;  $\theta_R$ , a temperatura de radiação, definida como  $[G/4\sigma]^{1/4}$ , com  $G$  sendo a radiação incidente. O termo  $I$  representa a energia envolvida na evaporação da gotícula.

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

$$\frac{dm_{d,i}}{dt} = -A_d k_c (C_{i,s} - C_i), \quad (3.11)$$

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

No segundo caso, quando a pressão de vapor total na superfície da gotícula excede a pressão do gás e a gotícula entra em regime de ebulição, a taxa de vaporização passa a ser escrita como:

$$\frac{dm_{d,i}}{dt} = x_i \frac{\pi d_d k_\infty}{c_P} \text{Nu} \ln(1 + B_{T,i}), \quad (3.12)$$

em que:  $x_i$  é a fração volumétrica do componente  $i$  na gotícula;  $d_d$ , o diâmetro da gotícula, calculado da forma:

$$d_d = \sqrt[3]{\frac{6m_d}{\pi\rho_d}}; \quad (3.13)$$

$c_P$ , o calor específico da fase gasosa;  $\text{Nu}$ , o número de Nusselt, apresentado por Ranz *et al.* (1952) da forma:

$$\text{Nu} = (2, 0 + 0, 6\text{Re}_D^{1/2} \text{Pr}^{1/3}), \quad (3.14)$$

$B_{T,i}$ , o número de Spalding para transferência de calor do componente  $i$ , descrito pela Equação (3.15);

$$B_{T,i} = \frac{c_P(T - T_d)}{h_{vap,i}}, \quad (3.15)$$

$Re_d$ , o número de Reynolds da gotícula, descrito pela Equação (3.16) e;

$$Re_d = \frac{\rho d_P |\mathbf{v} - \mathbf{u}|}{\mu} \quad (3.16)$$

$Pr$ , o número de Prandtl, descrito pela Equação (3.17):

$$Pr = \frac{c_P \mu}{\lambda}, \quad (3.17)$$

onde  $\mu$  e  $\lambda$  são a viscosidade e a condutividade térmica do gás, respectivamente.

A taxa total de vaporização da gotícula é obtida pela soma das taxas de vaporização de cada componente:

$$M_d = \sum_{i=1}^{nc} M_{d,i} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{1}{A_d} \frac{dm_i}{dt}. \quad (3.18)$$

## 3.4 Equações de fechamento

Para a resolução das equações apresentadas acima, são necessárias equações adicionais para considerar a turbulência, a energia proveniente da radiação, a interação entre as fases (transferência de massa, calor e quantidade de movimento) e a cinética química no modelo, sendo ditas as equações de fechamento, que são apresentadas a seguir.

### 3.4.1 Turbulência

Com a aplicação de média temporal nas equações de Navier-Stokes na modelagem da fase gasosa, termos adicionais de fluxo de quantidade de movimento, calor e massa são gerados devido à flutuação da turbulência. Esses termos, ditos fluxos de Reynolds, precisam ser representados e por isso, equações de fechamento devem ser adotadas.

Assumindo a hipótese da viscosidade turbulenta, o tensor de Reynolds, que representa o fluxo adicional de quantidade de movimento, pode ser linearmente relacionado com o tensor taxa de deformação, de tal forma que a viscosidade efetiva passa a ser expressa pela soma da viscosidade molecular ( $\mu$ ) e turbulenta ( $\mu_t$ ) do gás:

$$\mu_{ef} = \mu + \mu_t. \quad (3.19)$$

Assim, os fluxos de Reynolds são linearmente relacionados aos gradientes da média dos escalares (temperatura e concentração), o que implica que:

$$\lambda_{ef} = \lambda + \frac{\mu_t}{Pr_t}, \quad (3.20)$$

e

$$D_{i,ef} = D_i + \frac{\mu_t}{Sc_t}; \quad (3.21)$$

em que:  $D_i$  é a difusividade da espécie  $i$  na mistura e;  $Pr_t$  e  $Sc_t$  são, respectivamente, os números de Prandtl e Schmidt, ambos turbulentos. A viscosidade turbulenta pode ser descrita por um modelo  $k$ - $\omega$  SST (*Shear-Stress Transport*), conforme a Equação (3.22):

$$\mu_t = \alpha \rho \frac{k}{\omega}, \quad (3.22)$$

em que:  $k$  é a energia cinética turbulenta;  $\omega$ , a taxa de dissipação específica da energia cinética turbulenta e;  $\alpha$ , um fator de amortecimento para a transferência, calculado por:

$$\alpha = \left[ \max \left( \frac{1}{\alpha^*}, \frac{SF_1}{0,3w} \right) \right]^{-1}, \quad (3.23)$$

com:

$$\alpha^* = \left( \frac{0,144 + Re_t}{6 + Re_t} \right), \quad (3.24)$$

em que:  $Re_t$  é o número de Reynolds turbulento;  $S$ , a magnitude da taxa de deformação, descrito pela Equação (3.25) e;

$$S = \sqrt{2\mathbf{S} : \mathbf{S}} \quad (3.25)$$

$F_1$ , um parâmetro do modelo, definido como:

$$F_1 = \tanh \left\{ \left[ \max \left( 2 \frac{\sqrt{k}}{0,09wy}, \frac{500\mu}{\rho y^2 w} \right) \right]^2 \right\}. \quad (3.26)$$

Nessa equação,  $y$  é a distância até a superfície mais próxima.

As equações de convecção para a energia cinética turbulenta e sua dissipação específica são escritas como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}k) = \nabla \cdot (\Gamma_k \nabla k) + G_k - D_k, \quad (3.27)$$

e

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w) + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}w) = \nabla \cdot (\Gamma_w \nabla w) + G_w - D_w + C_w, \quad (3.28)$$

em que:  $G_k$  e  $G_w$  representam a geração de  $k$  e  $w$  devido aos gradientes de velocidade média;  $D_k$  e  $D_w$ , dissipações devido à turbulência;  $\Gamma_k$  e  $\Gamma_w$ , as difusividades efetivas de  $k$  e  $w$  e;  $C_w$ , o termo de difusão cruzada, resultante da combinação dos modelos  $k$ - $\epsilon$  e  $k$ - $w$  padrão para a geração do modelo  $k$ - $\omega$  SST.

### 3.4.2 Radiação

O fluxo de calor por radiação apresentado na Equação (3.4) e a radiação incidente na Equação (3.10) foram obtidos pelo modelo de radiação P-1, proposto por Siegel e Howell

(1992) e é baseado na expansão da intensidade de radiação em uma série ortogonal de harmônicas esféricas. Assim, o fluxo de calor por radiação pode ser definido como:

$$-\nabla \cdot \mathbf{q}_r = a_r G - 4a_r n_r^2 \sigma T^4, \quad (3.29)$$

em que:  $a_r$  é o coeficiente de absorção, calculado com o WSGGM (*Weighted Sum of Grey Gases Model*);  $n_r$ , o índice de refração no meio (assumido como unidade) e;  $G$ , a radiação incidente, cuja a equação de transporte é descrita como:

$$-\nabla \cdot (\Psi \nabla G) - a_r G - 4a_r n_r^2 \sigma T^4 = 0, \quad (3.30)$$

com

$$\Psi = [3(a_r + \sigma_s) - \sigma_s]^{-1}, \quad (3.31)$$

onde  $\Psi$  é um parâmetro do modelo e  $\sigma_s$  representa o espalhamento (assumido como nulo).

### 3.4.3 Transferência entre fases

A transferência de quantidade de movimento entre as duas fases é considerada apenas por ação da força de arraste ( $\mathbf{F}_D$ ), que é dada por:

$$\mathbf{F}_D = \frac{18\mu}{\rho_d d_d^2} \frac{C_D \text{Re}_d}{24}, \quad (3.32)$$

onde  $C_D$  é o coeficiente de arraste. Considerando as gotículas perfeitamente esféricas, o coeficiente de arraste pode ser escrito como:

$$C_D = a_1 + \frac{a_2}{\text{Re}_d} + \frac{a_3}{\text{Re}_d^2}, \quad (3.33)$$

onde  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$  são constantes apresentadas por Morsi e Alexander (1972).

Nesse caso, o coeficiente convectivo de transferência de calor ( $h_\infty$ ) é obtido em termos do número de Nusselt ( $\text{Nu} = h_\infty d_d / \lambda$ ) através da correlação apresentada na Equação 3.14. Se tratando de regiões com baixa temperatura, a transferência de massa é governada pela Equação (3.18). Neste caso é necessário utilizar o coeficiente de transferência de massa ( $k_c$ ). Usando uma analogia entre transferências de massa e calor, pode-se avaliar  $k_c$  por uma equação equivalente à Equação (3.14) para transferência de massa, de tal forma que:

$$\text{Sh} = \frac{k_c d_d}{D_i} = 2,0 + 0,6 \text{Re}_d^{1/2} \text{Sc}^{1/3}, \quad (3.34)$$

onde  $\text{Sh}$  é o número de Sherwood e  $\text{Sc}$  é definido por  $\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_i}$ . A concentração mássica correspondente na superfície da gotícula é obtida pela Lei de Raul:

$$C_{i,s} = M_{M,i} \frac{P_{sat,i}}{RT_d}, \quad (3.35)$$

em que:  $M_{M,i}$  é a massa molecular da espécie  $i$ ;  $P_{sat,i}$ , a pressão de vapor da espécie  $i$  na temperatura da gotícula e;  $R$ , a constante universal dos gases. A pressão de vapor é

calculada pela equação de Antoine e a concentração mássica no seio da fase gasosa ( $C_i$ ) é definida como:

$$C_i = M_{M,i} X_i \frac{P}{RT}, \quad (3.36)$$

onde  $X_i$  é a fração molar da espécie  $i$  no seio da fase gasosa.

### 3.4.4 Cinética química - Modelo de interação química-turbulenta

Para a modelagem da cinética química, considerou-se que a mistura limita a reação de combustão, de tal forma que os efeitos da turbulência nas taxas de reação devem ser considerados. Nesse sentido, Magnussen e Hjertager (1977) assumem que a taxa de combustão é determinada pela taxa de mistura das estruturas turbulentas dos reagentes em escala moleculares. Baseado nisso, os autores desenvolveram o EDM (*Eddy Dissipation Model*). Esse modelo entretanto, não inclui os mecanismos químicos detalhados e todas as reações têm a mesma taxa devida à turbulência, o que o torna aplicável apenas a reações globais.

Para superar tal limitação, Magnussen e Hjertager (1981) estendeu o EDM para o EDC (*Eddy Dissipation Concept*), assumindo que a reação ocorre em pequenas estruturas turbulentas (finas escalas), as quais se encontram nas mesmas dimensões das microescalas de Kolmogorov. Ainda de acordo com o autor, as finas escalas são responsáveis pela dissipação da turbulência em forma de calor, o que permite assumir-se que os reagentes estão homogeneamente misturados no interior das mesmas. Quando a reação ocorre nas finas escalas, é necessário definir o volume das mesmas e a taxa de transferência de massa com o fluido circundante, que pode ser representada como:

$$R_{i,fs} = \frac{\rho \gamma^*}{\tau^* (1 - \gamma^{*3/2})} (Y_i^* - Y_i), \quad (3.37)$$

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

$$\sum_{r=1}^{n_{rx}} R_{i,r} = R_{i,fs}. \quad (3.38)$$

Na Equação (3.37),  $\tau^*$  é o tempo de residência na fina escala, dado por:

$$\tau^* = 0,41 \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2}, \quad (3.39)$$

e  $\gamma^*$  é a fração mássica ocupada pela região da fina escala, descrito como:

$$\gamma^* = 4,6 \left( \frac{\nu \varepsilon}{k^2} \right)^{1/2}, \quad (3.40)$$

em que:  $\nu$  é a viscosidade cinemática;  $\varepsilon$ , a taxa de dissipação da energia cinética turbulenta, que é relacionada à taxa específica de dissipação por  $\varepsilon = wk$ , e;  $Y_i^*$ , a fração mássica da espécie  $i$  na fina escala depois do tempo de residência  $\tau^*$ . Assume-se que as reações nas

finas escalas ocorrem à pressão constante, com condição inicial de espécies e temperatura local como as do escoamento. Assim, as reações são governadas por:

$$\frac{dY_i^*}{dt} = \sum_{r=1}^{n_{rx}} f_{i,r} \left( A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT} \prod_{j=1}^{n_{rac}} (Y_{j,r}^*)^{\alpha_{j,r}} \right); 0 < t \leq \tau^*, \quad (3.41)$$

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

### 3.4.5 Propriedades físicas da mistura

As propriedades físicas na mistura gasosa são dadas por:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{ne} Y_i \Phi_i, \quad (3.42)$$

onde:  $\Phi$  é uma propriedade física genérica;  $ne$ , o número de espécies na mistura e;  $\Phi_i$ , a propriedade física da substância pura, que é calculada por funções de temperatura e pressão disponíveis no código de simulação FLUENT (2011).

## 3.5 Modelagem da fase sólida

A fase sólida, que consiste nas nanopartículas produzidas, será modelada utilizando a abordagem de balanço populacional, discutido na Seção 2.2, especificamente a Equação (2.3). Quando se lida com uma população tão pequena, como o caso de nanopartículas, é preciso considerar os movimentos Brownianos, que é um componente randômico e caótico da velocidade das partículas. De acordo com Marchisio e Fox (2013), para uma abordagem Euleriana, esses movimentos podem ser representados por um fluxo de partículas expressado pelo produto de um coeficiente de difusão efetivo e do gradiente da NDF, aplicando a mesma abordagem que aquela utilizada para definir propriedades moleculares na teoria cinética. Para um caso monovariado, a Equação (2.3) pode ser reescrita da forma:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}n - \Gamma_\xi \nabla n) + \nabla_\xi \cdot (\dot{\xi}n) = h_\xi, \quad (3.43)$$

onde  $\Gamma_\xi$  é o coeficiente de difusão efetivo, definido como  $\Gamma_\xi = \mu_t / Sc_t$ .

De forma a representar apropriadamente os fenômenos envolvidos no processo FSP, as variáveis internas consideradas serão o volume e a área superficial dos aglomerados ( $v$  e  $a$ , respectivamente), fazendo com que o caso seja bivariado, de tal forma que

$$n = n(t, \mathbf{x}, v, a) \quad (3.44)$$

e a equação de transporte possa ser reescrita na forma

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}n) - \nabla \cdot (\Gamma_\xi \nabla n) + \frac{\partial}{\partial v} \cdot (\dot{v}n) + \frac{\partial}{\partial a} \cdot (\dot{a}n) = h_\xi, \quad (3.45)$$

onde  $\dot{v}$  e  $\dot{a}$  são, respectivamente, as taxas de variação contínua no volume e na área superficial.

Considerando a fase sólida incompressível, assume-se que o divergente da velocidade é nulo ( $\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$ ). Desconsiderando também a variação contínua no volume ( $\dot{v} = 0$ ) na formação e evolução das nanopartículas, a Equação (3.45) pode ser reescrita como sendo

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla n - \nabla \cdot (\Gamma_\xi \nabla n) + \frac{\partial}{\partial a} \cdot (\dot{a}n) = h_\xi, \quad (3.46)$$

requerendo condições de contorno tanto para os espaços das coordenadas externas quanto das internas.

Em relação aos fenômenos considerados no processo FSP, a nucleação foi utilizada como condição de contorno para o espaço das coordenadas internas, a sinterização como uma variação contínua de  $a$  ( $\dot{a}$ ), utilizada diretamente na Equação (3.46) e a aglomeração como sendo o termo fonte da mesma ( $h_\xi$ ). Os modelos utilizados para cada fenômeno são apresentados a seguir.

### 3.5.1 Nucleação

A taxa de nucleação será calculada a partir da taxa de produção de óxido, determinada pelo modelo EDC (descrito na Seção 3.4.4) no transporte das espécies químicas. Dessa forma, o termo fonte da nucleação é definido como:

$$J = \frac{R_{ox} N_A}{M_{M,ox}}, \quad (3.47)$$

em que:  $J$  é a taxa de nucleação;  $R_{ox}$ , a taxa de produção do óxido;  $M_{M,ox}$ , a massa molecular do óxido e;  $N_A$ , o número de Avogadro.

### 3.5.2 Aglomeração

A taxa de aglomeração será calculada a partir do modelo apresentado por Kruis *et al.* (1993), que consiste de uma modificação na interpolação de Fuchs, que considera os aglomerados como estruturas fractais ao invés de partículas esféricas e é expressa como:

$$\beta = 8\pi D r_c \left[ \frac{r_c}{2r_c + \sqrt{2}g} + \frac{\sqrt{2}D}{c r_c} \right]^{-1}, \quad (3.48)$$

em que:  $D$  é o coeficiente de difusão das partículas;  $r_c$ , o raio de colisão do aglomerado;  $c$ , a velocidade da partícula e;  $g$ , o parâmetro de transição, descrito conforme

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\mu r_c} \left[ \frac{5 + 4Kn + 6Kn^2 + 18Kn^3}{5 - Kn + (8 + \pi)Kn^2} \right], \quad (3.49)$$

$$r_c = \frac{3v}{a} \left( \frac{a^3}{36\pi v^2} \right)^{\frac{1}{D_f}}, \quad (3.50)$$

$$c = \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi \rho_p v}}, \quad (3.51)$$

e

$$g = \frac{(2r_c + l_a)^3 - (4r_c^2 + l_a^2)^{3/2}}{6r_c l_a} - 2r_c, \quad (3.52)$$

em que:  $D_f$  é a dimensão fractal do aglomerado;  $k_b$ , a constante de Boltzmann;  $\rho_p$ , a massa específica da partícula;  $Kn$ , o número de Knudsen, definido por  $Kn = f/r_c$ , com  $f$  sendo o caminho livre médio das moléculas de gás, calculado da forma:

$$f = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d_g^2}. \quad (3.53)$$

com  $d_g$  o diâmetro molecular do gás e;  $l_a$  um parâmetro do modelo definido por:

$$l_a = \frac{8D}{\pi c}. \quad (3.54)$$

### 3.5.3 Sinterização

A taxa de sinterização, que é variação contínua da área superficial é descrita como:

$$\dot{a} = \frac{a_{\min}(v) - a}{\tau_s}, \quad (3.55)$$

onde  $a_{\min}(v)$  é a área superficial mínima do aglomerado (considerada como a de uma esfera de volume  $v$ ), definida como:

$$a_{\min}(v) = \pi \left( \frac{6v}{\pi} \right)^{2/3}, \quad (3.56)$$

e;  $\tau_s$  é o tempo de sinterização característico, calculado a partir do modelo apresentado por Mueller *et al.* (2003), que considera a difusão de fronteira granular como principal fenômeno do processo, e é expresso por:

$$\tau_s = 0,001703 \frac{RT \left( \frac{d_p}{2} \right)^4}{w_s D_b \gamma w}, \quad (3.57)$$

em que:  $d_p$  é o diâmetro da partícula primária, definido como  $d_p = 6v/a$ ;  $w_s$ , a largura da fronteira granular;  $\gamma$ , a tensão superficial;  $w$ , o volume molar e;  $D_b$ , o coeficiente de difusão da fronteira granular, definido como:

$$D_b = D_0 \exp \left( \frac{-E_s}{RT} \right), \quad (3.58)$$

onde  $D_0$  é o fator pré-exponencial do coeficiente de difusão da fronteira granular e  $E_s$  é a energia de ativação.

## 3.6 Fechamento do capítulo

A boa escolha dos modelos matemáticos é crucial para garantir uma confiabilidade e qualidade final dos resultados obtidos e, por isso, é sempre importante realizar um levantamento das hipóteses consideradas e dos fenômenos envolvidos no processo a ser estudado. O capítulo trouxe inicialmente as hipóteses consideradas que permitiram a utilização dos modelos apresentados para as fases gasosas, líquidas e sólidas, que estão presentes no processo de pirólise em *spray* flamejante. Para cada fase, foram apresentados os fenômenos envolvidos e como os mesmos seriam representados na simulação. Nesse contexto, cabe agora apresentar os métodos numéricos escolhidos para resolver esses modelos e quais as incertezas que estão associadas a esses métodos, que será mostrado a seguir, no próximo capítulo.

## 4 MÉTODOS NUMÉRICOS

Seguindo com o que foi discutido na Seção 2.2.2, a PBE será resolvida utilizando o DQMOM, cuja a matemática será discutida a seguir, de forma a dar o embasamento necessário para a compreensão dos resultados que serão apresentados adiante.

### 4.1 Método de Quadratura Direta de Momentos - DQMOM

Conforme visto na Seção 2.2.2.1, o DQMOM é fundamentado na ideia de resolver as equações de transporte para a própria aproximação por quadratura, de tal forma que os próprios pesos e abscissas são acompanhados, em vez dos momentos da distribuição. Dessa forma, não se faz necessário a inversão dos momentos para o cálculo dos termos-fonte.

Para casos univariados, os momentos são descritos conforme a Equação (2.4). Segundo Marchisio e Fox (2005), para casos bivariados, o momento passa a ser descrito em termos de suas duas coordenadas internas (realizando uma aproximação da NDF pelas quadraturas dos momentos). Assim, considerando que as coordenadas internas são o volume e área superficial dos aglomerados, o momento pode ser escrito de forma aproximada como

$$m_{kl} \approx \sum_{n=1}^N w_n v_n^k a_n^l. \quad (4.1)$$

Como o DQMOM se baseia na ideia de acompanhar diretamente os pesos e abscissas da distribuição, é fácil perceber que os momentos calculados por meio da Equação (4.1) devem concordar ao máximo com os calculados a partir de sua equação de transporte, que pode ser escrita de uma forma derivada da Equação (3.46), tal como:

$$\frac{\partial m_{kl}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla m_{kl} - \nabla \cdot (\Gamma_{\xi} \nabla m_{kl}) = S_{kl}, \quad (4.2)$$

onde  $S_{kl}$  representa o termo fonte do momento  $kl$  (MARCHISIO; FOX, 2005).

É possível notar que a Equação (4.1) resulta em  $N$  pesos e  $2N$  abscissas, de modo que, para manter a concordância entre as equações, um total de  $3N$  momentos bivariados se faz necessário para que o método seja capaz de determinar os pesos e abscissas da distribuição. Tomando como exemplo a utilização de dois pontos de quadratura para a aproximação, dois pesos ( $w_1$  e  $w_2$ ) e quatro abscissas ( $v_1$ ,  $v_2$ ,  $a_1$  e  $a_2$ ) seriam seguidos, sendo necessários seis momentos independentes para que o sistema seja possível de ser resolvido (ou seja, seis termos fontes precisariam ser calculados).

### 4.1.1 Equações de transporte do DQMOM

Na prática, a aplicação do Método de Quadratura Direta de Momentos na Equação de Balanço Populacional consiste na substituição da Equação 2.6 na Equação 2.3, cujos detalhes podem ser vistos em Fox (2006). Após manipulações algébricas complexas requeridas pela utilização do DQMOM, o autor apresenta as equações de transporte fechadas de  $w$ ,  $v$  e  $a$  para cada  $n$  ponto de quadratura como sendo

$$\frac{\partial w_n}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla w_n = \nabla \cdot (\Gamma_\xi \nabla w_n) + A_n, \quad (4.3)$$

$$\frac{\partial (w_n v_n)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla (w_n v_n) = \nabla \cdot (\Gamma_\xi \nabla (w_n v_n)) + B_n, \quad (4.4)$$

e

$$\frac{\partial (w_n a_n)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla (w_n a_n) = \nabla \cdot (\Gamma_\xi \nabla (w_n a_n)) + \frac{w_n}{\tau_s} [a_{\min}(v_n) - a_n] + C_n, \quad (4.5)$$

de tal forma que  $A_n$ ,  $B_n$  e  $C_n$  representam os termos fonte para  $w$ ,  $v$  e  $a$ , respectivamente e são fruto da concordância das Equações (4.3)-(4.5) com a Equação (4.2). Ainda segundo o autor, esses termos fonte são calculados a partir da solução de um sistema linear:

$$\sum_{n=1}^N [(1-k-l)v_n^k a_n^l A_n + kv_n^{k-1} a_n^l B_n + lv_n^k a_n^{l-1} C_n] = S_{kl}. \quad (4.6)$$

### 4.1.2 Termos fonte dos momentos

Zucca *et al.* (2007) descrevem o termo fonte  $S_{kl}$ , referente ao momento de ordem  $k$ , se tratando da primeira coordenada interna ( $v$ ) e ordem  $l$  se tratando da segunda coordenada interna ( $a$ ), como:

$$S_{kl}^{(N)}(\mathbf{x}, t) \approx S_{kl} = \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} S(v, a) v^k a^l dv da. \quad (4.7)$$

Conforme discutido anteriormente, três fenômenos foram considerados no processo: a nucleação, aglomeração e sinterização. Assim, é necessário escrever o termo fonte do momento para cada um desses fenômenos.

No caso da nucleação, foi assumida uma distribuição uniforme de produção de núcleos de tamanho  $\varepsilon_{v,0} \leq v \leq \varepsilon_v$  e  $\varepsilon_{a,0} \leq a \leq \varepsilon_a$ , em que  $\varepsilon_{v,0}$ ,  $\varepsilon_{a,0}$ ,  $\varepsilon_v$  e  $\varepsilon_a$  são os valores mínimos e máximos para o volume e área dos núcleos, respectivamente.

Assim, o termo  $S_{kl}$  passa a ser escrito como

$$S_{nuc,kl} = \int_{\varepsilon_{v,0}}^{\varepsilon_v} \int_{\varepsilon_{a,0}}^{\varepsilon_a} v^k \left( \frac{1}{\varepsilon_v - \varepsilon_{v,0}} \right) a^l \left( \frac{1}{\varepsilon_a - \varepsilon_{a,0}} \right) J dv da. \quad (4.8)$$

Considerando  $J$  constante para cada núcleo formado, a integral pode ser resolvida analiticamente, de tal forma que

$$S_{nuc,kl} = \frac{(\varepsilon_v^{k+1} - \varepsilon_{v,0}^{k+1})(\varepsilon_a^{l+1} - \varepsilon_{a,0}^{l+1})}{(k+1)(l+1)(\varepsilon_v - \varepsilon_{v,0})(\varepsilon_a - \varepsilon_{a,0})} J. \quad (4.9)$$

Para a aglomeração, foi considerado o trabalho apresentado por Zucca *et al.* (2007), descrito como:

$$S_{agl,kl} = \frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\infty [(v + v')^k (a + a')^l - v^k a^l - v'^k a'^l] \beta(v, v', a, a') n(v, a) n(v', a') dv dv' da da'. \quad (4.10)$$

Ao aplicar a aproximação por quadraturas, o autor obteve:

$$S_{agl,kl} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{q=1}^N [(v_n + v_q)^k (a_n + a_q)^l - v_n^k a_n^l - v_q^k a_q^l] \beta_{nq} w_n w_q, \quad (4.11)$$

onde  $\beta_{nq}$  representa a taxa de aglomeração resultante da aproximação de quadratura, que é descrita, segundo Zucca *et al.* (2006) como:

$$\beta_{nq} = 4\pi(D_n + D_q)(r_{c_n} + r_{c_q}) \left[ \frac{r_{c_n} + r_{c_q}}{r_{c_n} + r_{c_1} + \sqrt{g_n^2 + g_q^2}} + \frac{4(D_n + D_q)}{(r_{c_n} + r_{c_q})\sqrt{c_n^2 + c_q^2}} \right]^{-1}. \quad (4.12)$$

Como o termo fonte da sinterização é representado diretamente na Equação (4.5), o termo fonte total do momento de ordem  $kl$  é dado pela soma de  $S_{nuc,kl}$  e  $S_{agl,kl}$ .

De posse do sistema formado pelas Equações (4.3)-(4.5) com suas respectivas condições de contorno, inicial e termos fontes, foi possível obter os valores de  $w_n$ ,  $v_n$  e  $a_n$  e, conseqüentemente, os momentos da distribuição (Equação (4.1)) para cada ponto da malha.

## 4.2 Cálculo do diâmetro das partículas primárias

A variável de interesse do presente trabalho é o diâmetro da nanopartícula produzida por FSP. Entretanto, o que se obtém após a solução das PBE's é a distribuição bivariada de área e volume médios dos aglomerados, que são variáveis de pouco interesse de estudo, devido a pouca utilidade de análise. Por isso, se torna necessário obter uma função que relacione o diâmetro das partículas primárias com as variáveis do modelo.

Para tanto, considerando um aglomerado de  $n_p$  partículas primárias, pode-se dizer que seu volume e área superficial são uma função do volume e área superficial das partículas primárias que compõem esse aglomerado, de tal forma que

$$v = \sum_{i=1}^{n_p} v_{p,i} \quad (4.13)$$

e

$$a = \sum_{i=1}^{n_p} a_{p,i}, \quad (4.14)$$

em que as variáveis  $v_{p,i}$  e  $a_{p,i}$  são o volume e a área superficial das  $i$  partículas primárias que fazem parte desse aglomerado. Assumindo que essas partículas são esferas perfeitas,

as equações acima podem ser reescritas como

$$v = n_p v_p = n_p \frac{\pi d_p^3}{6} \text{ e} \quad (4.15)$$

$$a = n_p a_p = n_p \pi d_p^2, \quad (4.16)$$

onde  $v_p$ ,  $d_p$  e  $a_p$  são o volume, o diâmetro e área das partículas primárias, respectivamente. Finalmente, é possível obter  $d_p$  ao se igualar as Equações 4.15 e 4.16, como sendo:

$$d_p = \frac{6v}{a}. \quad (4.17)$$

### 4.3 Cálculo dos momentos da distribuição dos diâmetros das partículas primárias

Após a definição de uma função que relacionasse o diâmetro das partículas primárias com o volume a área dos aglomerados, que são as variáveis das PBE's, foi necessário obter os momentos da distribuição dos diâmetros das partículas primárias utilizando os momentos bivariados resultantes da aplicação do DQMOM para a solução das PBE's. Para isso, foi seguida a metodologia desenvolvida por Bianchi Neto (2017), que utiliza os momentos bivariados para obter uma função dos momentos monovariados por meio de uma expansão em série de Taylor, de tal forma que os momentos de primeira e segunda ordem para uma distribuição monovariada podem ser aproximados como

$$M_1 \approx 6 \frac{m_{1,0}}{m_{0,1}} \quad (4.18)$$

e

$$M_2 \approx 36 \frac{m_{1,0}^2}{m_{0,1}^2} \left( 1 + \frac{m_{2,0}}{m_{1,0}^2} - \frac{2m_{1,1}}{m_{1,0}m_{0,1}} + \frac{m_{0,2}}{m_{0,1}^2} \right), \quad (4.19)$$

respectivamente.

Para um cálculo mais preciso do momento monovariado de primeira ordem, Bianchi Neto (2017) também apresenta uma aproximação de segunda ordem da série de Taylor, de tal forma que o momento passa a ser descrito da forma

$$M_1 \approx 6 \frac{m_{1,0}}{m_{0,1}} \left( 1 - \frac{m_{1,1}}{m_{1,0}m_{0,1}} + \frac{m_{0,2}}{m_{0,1}^2} \right), \quad (4.20)$$

que também apresenta erros associados a aproximação do momento misto. Vale ressaltar que os momentos monovariados aproximado  $M_1$  e  $M_2$  estão relacionados, respectivamente, com a média e a variância do diâmetro da partícula primária, de tal forma que os mesmos são utilizados na reconstrução da função de distribuição dos diâmetros das partículas primárias, cuja a forma de realização é apresentada a seguir.

## 4.4 Reconstrução da função de distribuição dos diâmetros das partículas primárias

De forma a tornar possível a obtenção da distribuição do tamanho das partículas em cada região do reator, deve ser utilizada alguma das técnicas de reconstrução existentes. Segundo Bianchi Neto (2017), a log-normal é a mais adequada para prever inicialmente a distribuição, uma vez que é a mais semelhante com os resultados experimentais obtidos pelo autor. Assim, a função pode ser representada como sendo

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi x \ln \sigma_g}} \exp\left(-\frac{\ln^2(x/\bar{x}_g)}{2\ln^2 \sigma_g}\right), \quad (4.21)$$

com  $\bar{x}_g$  sendo um parâmetro de localização e  $\sigma_g$ , de escala, ambos são definidos como

$$\bar{x}_g = \frac{\bar{x}}{\exp(0,5\ln^2 \sigma_g)} \quad (4.22)$$

e

$$\sigma_g = \exp\left[\sqrt{\ln(c_v^2 + 1)}\right], \quad (4.23)$$

onde  $\bar{x}$  é a média da distribuição,  $c_v$ , o coeficiente de variância e  $\sigma_g$ , o desvio padrão da distribuição. Esses parâmetros podem ser escritos em termos dos momentos como sendo

$$\bar{x} = \frac{M_1}{M_0}, \quad (4.24)$$

$$c_v = \sqrt{\frac{M_2 M_0}{M_1^2} - 1}, \quad (4.25)$$

e

$$\sigma = \bar{x} c_v. \quad (4.26)$$

Com a utilização das equações descritas acima, é possível reconstruir a função de distribuição das nanopartículas de dióxido de zircônio a partir dos momentos obtidos.

## 4.5 Solução de equações diferenciais

A aplicação de métodos numéricos para esses casos tem como objetivo resolver uma ou mais equações diferenciais, por meio de uma substituição das derivadas presentes por equações algébricas. A escolha do método que se utiliza para a solução numérica do conjunto de equações diferenciais parciais (EDP's) do modelo são de extrema importância para garantir uma boa solução, que represente de fato o sistema desejado.

Dentre os métodos numéricos existentes, os mais conhecidos e utilizados são os métodos de volumes finitos (MVF), elementos finitos e diferenças finitas. Cada método possui suas peculiaridades, vantagens e robustez e, para uma malha fina o bastante,

todos resultam em uma mesma solução. O MVF possui uma preferência em relação aos outros métodos devido a sua maior robustez, fruto de suas características conservativas. Essa robustez se faz necessária quando se trata de escoamentos em fluidos, uma vez que é importante haver conservação em nível discreto da propriedade em cada ponto para garantir que não haja geração ou perda de massa, energia ou quantidade de movimento no interior no domínio de cálculo, o que poderia alterar o perfil da solução (MALISKA, 1995). Por isso, optou-se por essa abordagem para a solução das EDP.

## 4.6 Determinação da Incerteza Numérica

Incertezas numéricas estão associadas ao grau de confiabilidade que uma solução possui e está diretamente ligada aos erros numéricos associados as simulações. Por definição, os erros numéricos são a diferença entre o valor analítico de uma variável e o seu valor numérico obtido. Quando se trata de simulações computacionais, dificilmente se obtém uma solução livre de incertezas, uma vez que as mesmas estão ligadas a diversas fontes de erros, muitas vezes tão intrínsecas, que passam despercebido pelo usuário ou não podem ser eliminadas. Para um melhor controle dessa variável, é importante conhecer as diferentes causas de erros, para que assim, a incerteza possa ser minimizada o máximo possível.

Se tratando dos métodos numéricos, é fácil perceber que esses erros são inerentes devido ao número discreto e finitos de pontos utilizados para se obter uma solução próxima da analítica, o que limita a sua solução numérica. Esse tipo de erro, em especial, é dito erro de truncamento, que se origina exatamente das aproximações numéricas utilizadas na discretização de um modelo matemático. Dentre as fontes de erro, o de truncamento é o mais simples de ser minimizado, uma vez que, teoricamente, bastaria diminuir a distância entre os nós da malha numérica em questão. Para estimar o quão pequena essa distância deve ser, se torna importante contabilizar o erro de discretização, já que as malhas são limitadas por um número finito de elementos.

Dentre as metodologias empregadas para quantificar os erros de truncamento, destaca-se o GCI, que fornece uma abordagem assintótica para a quantificação da incerteza da convergência de malha. O método consiste basicamente em relacionar os resultados de testes de refinamentos de malha aos esperados ao se dobrar a malha, usando um método de segunda ordem.

Para se obter o GCI, é necessária a criação de três malhas com níveis de refinamento ( $\phi_i$ ) e número de elementos diferentes ( $N_i$ ), de forma a calcular as razões de refinamento entre as malhas, que é dada por:

$$r_{i,j} = \left( \frac{N_j}{N_i} \right)^{\frac{1}{D_n}}, \quad (4.27)$$

onde os subíndices  $i$  e  $j$  representam a malha com maior e menor nível de refinamento,

respectivamente e  $D_n$ , o número de dimensões espaciais. A ordem aparente ( $p_{ap}$ ) é obtida por:

$$p_{ap} = \frac{1}{\ln(r_{21})} \left| \ln \left| \frac{\epsilon_{32}}{\epsilon_{21}} \right| + q_{p_{ap}} \right|, \quad (4.28)$$

com  $\epsilon_{i,j} = \phi_i - \phi_j$  e  $q_{p_{ap}}$  é um parâmetro do GCI, definido como

$$q_{p_{ap}} = \ln \left( \frac{r_{21}^{p_{ap}} - s}{r_{32}^{p_{ap}} - s} \right) \quad (4.29)$$

com  $s = 1 \operatorname{sgn}(\epsilon_{32}/\epsilon_{21})$ .

O erro relativo aproximado é calculado como sendo

$$e_{i,j}^a = \left| \frac{\phi_j - \phi_i}{\phi_j} \right|, \quad (4.30)$$

de modo que é possível calcular o valor extrapolado da variável de interesse (Equação (4.31)) e o erro relativo (Equação (4.32)) como sendo

$$\phi^{ext} = \frac{(r_{21}^{p_{ap}} \phi_1 - \phi_2)}{r_{21}^{p_{ap}} - 1} \quad (4.31)$$

$$e_i^{ext} = \left| \frac{\phi^{ext} - \phi_i}{\phi^{ext}} \right|. \quad (4.32)$$

Por fim, tem-se que o índice de convergência da malha refinada é dado por

$$GCI_1 = \frac{1,25e_{21}^a}{r_{21}^{p_{ap}} - 1} \quad (4.33)$$

## 4.7 Fechamentos do capítulo

Os métodos numéricos se fazem necessários quando não é possível obter uma solução analítica de algum modelo ou conjunto de equações, seja devido a limitações computacionais ou a própria incapacidade de resolução. Junto disso, inúmeras incertezas estão associadas, algumas mensuráveis e outras intrínsecas. O capítulo apresentado trouxe os métodos numéricos considerados para realizar a solução matemática dos modelos presentes no Capítulo 3 e suas respectivas incertezas associadas. Ao longo dos capítulos vistos até aqui, foi possível obter toda a base teórica necessária para o entendimento do processo de pirólise em *spray* flamejante e como o mesmo seria modelado e resolvido numericamente. Dessa forma, o próximo capítulo irá tratar da implementação desses modelos e quais foram os resultados obtidos para cada estudo de caso proposto.

## 5 SIMULAÇÃO DE CASOS DE INTERESSE

Como discutido anteriormente, a metodologia utilizada para o desenvolvimento do trabalho foi feita em duas partes, em que a primeira diz respeito a simulação do *spray* em chamadas utilizando CFD para a obtenção dos perfis médios requeridos para a etapa sucessora, que consistiu na implementação da PBE em um abordagem unidimensional, em que se utilizou o DQMOM para a sua solução.

Dessa forma, será discutido ao longo deste capítulo todas as etapas seguidas para ambas as simulações, juntamente com todas as análises e conclusões feitas em relação as melhores definições para a representação do processo de FSP. É importante destacar que todos os dados experimentais utilizados para validação e comparação com os resultados numéricos foram disponibilizados por FURB (2017).

### 5.1 Equipamentos e *Softwares* utilizados

As simulações referentes a fluidodinâmica computacional foram realizadas em um *cluster* computacional com 488 unidades de processamento em *sockets* Intel Xeon E5-2680v4 de 2.4-GHz, com 35 MB cachê, 9.6 GT/s, instalados em 16 nós computacionais, 2,24 TB de memória RAM total e 80,48 TB de armazenamento total, que possui as licenças comerciais para os códigos fornecidos pela empresa ANSYS®.

Os estudos numéricos da solução da PBE, foram feitos em uma estação de trabalho de 8 Cores Intel Xeon E5-2609v4 de 1.7-GHz, com 20MB cache, 32-GB de memória RAM e 1,0 TB de armazenamento. A estação é configurada para processamento de vídeo através de uma placa Nvidia Quadro K2200 4GB para configuração e análise dos resultados.

Os estudos em CFD foram feitos por meio das ferramentas desenvolvido pela ANSYS®, especificamente os *softwares* *DesignModeler* 14.5.7 para criação da geometria e *ICEM* 14.5.7 para a geração das malhas numéricas; *FLUENT* 14.5.7 para o processamento *CFD-Post* 14.5.7 para o tratamento dos dados. Além disso, os códigos utilizados para implementação da PBE e sua resolução foram implementados no *software* GNU Octave 4.2.2.

Como visto na Seção 1.2.1, o trabalho teve duas etapas distintas referentes a simulação computacional e, por isso, serão discutidas separadamente. A primeira etapa se refere a solução do *spray* utilizando uma abordagem bidimensional em CFD, aonde os modelos do escoamento gás-líquido foram resolvidos pelo *solver* *FLUENT* e a segunda etapa teve como base os dados obtidos da primeira etapa e que diz respeito a solução da PBE em um abordagem unidimensional no *software* livre GNU Octave, referente a fase sólida do

escoamento.

## 5.2 Fluidodinâmica computacional

Os estudos relativos a abordagem bidimensional do processo serviram de base para obter os dados necessários para os modelos da PBE. Assim, será descrito a seguir a metodologia empregada, juntamente com suas estimativas iniciais e de contorno e respectivos resultados obtidos.

### 5.2.1 Metodologia

Assim como comumente feito em simulações numéricas, a metodologia consistiu em três etapas principais, sendo elas: pré-processamento, processamento e pós processamento. A primeira é referente a criação da geometria e sua respectiva malha, de modo a representar o domínio de estudo. O processamento consiste na simulação propriamente dita e o pós-processamento se refere a etapa de tratamento e análise dos dados obtidos.

Desse modo, a etapa de pré-processamento teve início com a criação da geometria, assumida como sendo axissimétrica, realizada no *software DesignModeler* 14.5.7 e consiste em um reator de domínio cilíndrico com 500 mm de altura e 300 mm de diâmetro e possui um bico injetor posicionado no centro de um prato metálico de 80 mm de diâmetro, que é circundado pela região onde ocorre a injeção da chama piloto. Vale destacar que as dimensões e geometrias consideradas foram baseadas no reator utilizado nos experimentos de (Bianchi Neto, 2017) e que serviram para validação dos resultados numéricos. Maiores detalhes do bico injetor, com suas respectivas dimensões, podem ser observados na Figura 4.

Após o desenvolvimento da geometria, foi criada a malha numérica a partir do *software ICEM* 14.5.7. Para o estudo do processo FSP, foi considerada uma malha com elementos hexaédricos.

A etapa de processamento teve início com a definição do caso de estudo, ou seja, os modelos utilizados, suas estimativas iniciais e de contorno, que foram baseados nas hipóteses assumidas e o objetivo do trabalho. Através da utilização do *software FLUENT* 14.5.7, as equações da modelagem do escoamento foram resolvidas, resultando nos campos Eulerianos que serviram de base para alimentar os modelos necessários para resolver as PBE e para que fosse avaliada a incerteza numérica através do GCI.

O pós processamento consistiu na análise dos dados obtidos na etapa anterior, de forma a investigar se os resultados eram condizentes com o esperado e também realizar seu tratamento, para que pudessem ser implementados no código da solução da PBE. Uma das etapas desse tratamento consistiu na criação de um Iso-Clip para extrair os perfis na região do aerosol, que corresponde a região de interesse da chama (velocidades não nulas)

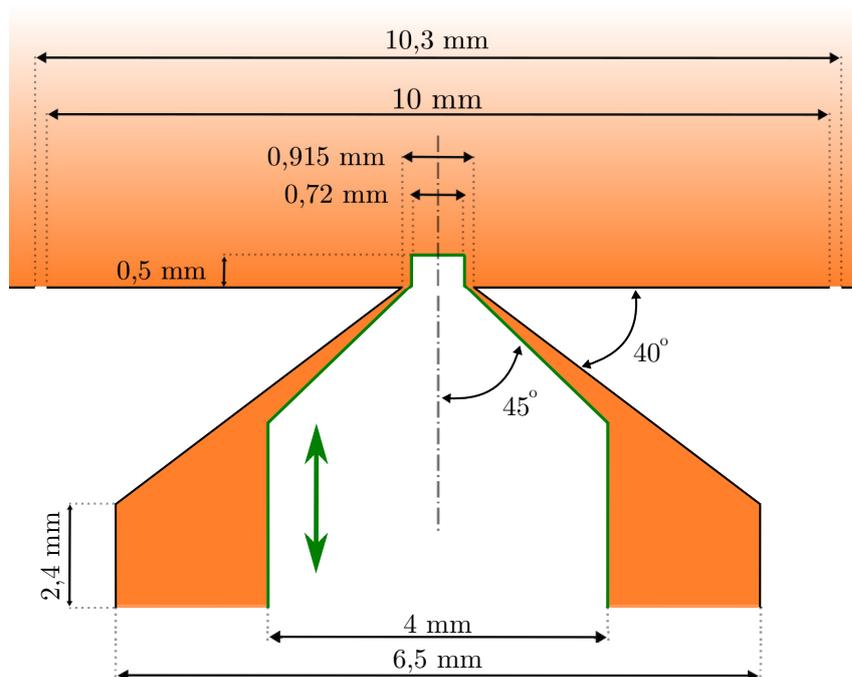


Figura 4 – Geometria detalhada do bico injetor considerado.

e aonde ocorrem de fato os fenômenos considerados.

Com o cumprimento das etapas no CFD referentes a abordagem bidimensional, os dados extraídos foram utilizados como base para a solução da PBE, com a abordagem unidimensional, que contaram também com os passos de pré-processamento, processamento e pós-processamento, de tal forma que fosse possível obter os perfis dos pesos e abscissas dos momentos da distribuição e assim, realizar sua reconstrução.

### 5.2.2 Definição do problema

Apesar de diferentes estudos de casos terem sido propostos, é importante realizar a contextualização do problema simulado, por meio da apresentação das estimativas iniciais e de contorno, além dos passos que foram seguidos para a implementação da modelagem, baseado no que foi apresentado nas Seções 3.2 e 3.3.

Como discutido anteriormente, o processo de FSP consiste em um reator no qual ocorre a combustão da mistura de combustível (composta por etanol, 1-propanol) e precursor (propóxido de zircônio IV) na chama principal, que é estabilizada por chamas pilotos (obtida por meio da combustão de metano puro).

Para representar esse processo em uma simulação, deve-se levar em conta as reações químicas e fenômenos presentes. Assim, são apresentadas na Tabela 3 todas as reações utilizadas na simulação, juntamente com seus mecanismos de combustão e parâmetros cinéticos, cujas escolhas foram feitas com base no trabalho de Bianchi Neto *et al.* (2018), que analisaram diferentes mecanismos para obter o que melhor representasse o comportamento

da chama.

Juntamente com as reações, foi inserido como dados de entrada as propriedades físicas dos gases, vapores e líquidos, que são mostrados nas Tabelas 4, 5 e 6, respectivamente.

O *Setup* geral utilizado no *software ANSYS*<sup>®</sup> está representado na Tabela 7, cujos modelos implementados seguiram conforme descrito nas Seções 3.2 e 3.3. Além das configurações apresentadas, vale destacar que o método de volumes finitos foi utilizado para discretizar as equações diferenciais parciais do modelo.

Além dos modelos implementados, cada contorno presente no reator de FSP deve ter suas condições e valores desejados especificados. Assim, a Tabela 8 descreve as condições utilizadas na implementação para cada contorno considerado.

Para implementar a injeção da fase líquida no sistema, alguns parâmetros referentes à distribuição dessa fase são requeridos. Assim, foram utilizados os dados disponibilizados por FURB (2017) para as duas concentrações de precursor consideradas (0,5 M e 1 M), cujos valores podem ser vistos na Tabela 9. Cabe destacar que o modelo utilizado para descrever a distribuição inicial de gotas do precursor foi de Rosin-Rammler-Sperling-Bennett (RRSB), cuja função de probabilidade pode ser obtida por meio da expressão:

$$f(d_p) = \exp\left(-\left(\frac{d_p}{\bar{D}}\right)^{n_{RRSB}}\right) \quad (5.1)$$

onde  $\bar{D}$  é o parâmetro de escala do modelo, que representa 38,6% do peso das maiores gotículas e  $n_{RRSB}$  é o expoente do modelo que afeta a forma da distribuição, medindo sua expansão ou dispersão.

A simulação do processo proposto apresenta múltiplos estágios de execução. Por isso, de forma a garantir que a solução apresente a estabilidade e convergência necessária, é importante realizar de forma sequencial as etapas apresentadas a seguir:

1. Simular apenas a fase gasosa, com aproximadamente de 500 iterações, para garantir que não haja grandes regiões de recirculação;
2. Ativar o modelo para a fase discreta (*Discrete Phase Model* - DPM) para que o cálculo do spray frio seja feito. Cerca de 100 iterações são suficientes;
3. Ativar o modelo para as reações químicas (*Eddy Dissipation Concept* - EDC) e alterar a condição de contorno da chama piloto para 3000 K para ligar a chama principal. Essa condição deve ser mantida até que o eixo de simetria atinja altas temperaturas (cerca de 100 iterações) e;
4. Reduzir o valor da condição de contorno da chama piloto para 300 K e deixar quantas iterações forem necessárias para garantir que os resíduos sejam estabilizados e a chama seja completamente formada. Para que isso ocorra, é recomendado realizar o

Tabela 3 – Mecanismos de combustão e parâmetros cinéticos das simulações (unidades em m, s, J, kmol)

Reações	$A$	$\beta$	$E_a$	Ordens das Reações	Ref.
$\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	$4,40 \times 10^{11}$	0	$1,2558 \times 10^8$	$[\text{CH}_4]^{0,5}[\text{O}_2]^{1,25}$	[ a ]
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$3,00 \times 10^8$	0	$1,2558 \times 10^8$	$[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]$	[ a ]
$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$6,80 \times 10^{15}$	-1	$1,6744 \times 10^8$	$[\text{H}_2]^{0,25}[\text{O}_2]^{1,5}$	[ a ]
$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$	$7,06 \times 10^{17}$	-0,877	$4,0981 \times 10^8$	$[\text{H}_2\text{O}]$	[ b ]
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$2,75 \times 10^9$	0	$8,3720 \times 10^7$	$[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]$	[ a ]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$1,55 \times 10^{10}$	0	$1,2558 \times 10^8$	$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]^{0,15}[\text{O}_2]^{1,5}$	[ c ]
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 4,5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$4,46 \times 10^{11}$	0	$1,1962 \times 10^8$	$[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}][\text{O}_2]$	[ d ]
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr} + 18\text{O}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 + 12\text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$	Limitada pela transf. de massa			$[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Zr}][\text{O}_2]$	

FONTE: [ a ] Jones e Lindstedt (1988); [ b ] Andersen *et al.* (2009); [ c ] Dubey *et al.* (2010);  
[ d ] Kim *et al.* (1998).

Tabela 4 – Propriedades físicas dos gases ( $T_{ref}=298,15$  K)

Parâmetro	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
<b>Massa Molar</b> [g/(mol)]	16,043	28,011	44,010	2,0159	28,013	31,999
<b>Intervalo 1</b> [K]	<b>300 - 1000</b>					
<b>Calor Específico</b> ( $\sum A_n \times T^{n-1}$ ) [J/(kg K)]	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>	<b>A<sub>1</sub></b>
	403,58	968,39	429,93	13602	979,04	834,83
	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>	<b>A<sub>2</sub></b>
	9,0573	0,44879	1,8745	3,4023	0,41796	0,29296
	<b>A<sub>3</sub>(<math>\times 10^3</math>)</b>					
	-14,425	-1,1522	-1,9665	-3,3584	-1,1763	-0,14956
	<b>A<sub>4</sub>(<math>\times 10^6</math>)</b>					
	15,805	1,6569	1,2972	-0,39079	1,6744	0,34139
	<b>A<sub>5</sub>(<math>\times 10^9</math>)</b>					
	-6,3430	-0,73464	-0,40000	1,7053	-0,72563	-0,22784
<b>Intervalo 2</b> [K]	<b>1000 - 5000</b>					
<b>A<sub>1</sub></b>	872,47	897,93	841,38	12337	868,62	960,75
<b>A<sub>2</sub></b>	5,3055	0,42823	0,59324	2,8873	0,44163	0,15941
<b>A<sub>3</sub>(<math>\times 10^4</math>)</b>	-20,083	-1,6714	-2,4152	-2,3236	-1,6872	-0,32709
<b>A<sub>4</sub>(<math>\times 10^8</math>)</b>	35,166	3,0234	4,5227	-3,8073	2,9968	0,46128
<b>A<sub>5</sub>(<math>\times 10^{12}</math>)</b>	-23,339	-2,0514	-3,1531	6,5277	-2,0044	-0,29528
<b>Condutividade Térmica</b> [W/(m K)]	0,03320	0,02500	0,01450	0,1672	0,02420	0,02460
<b>Viscosidade</b> ( $\times 10^5$ ) [kg/(m s)]	1,0900	1,7500	1,3700	0,84000	1,6600	1,9200
<b>Entalpia (Est. Padrão)</b> [J/(kmol)]	-74895180	-110539600	-394000000	0	0	0
<b>Entropia (Est. Padrão)</b> [J/(kmol K)]	186040,1	197531,6	213720,2	130579,1	191494,8	205026,9
<b>Comp. Característico (Teoria Cinética)</b> [Å]	3,758	4,000	3,941	2,920	3,798	3,467
<b>Parâmetro de Energia (Teoria Cinética)</b> [K]	148,6	100,0	195,2	38,00	71,40	106,7

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

Tabela 5 – Propriedades físicas dos vapores ( $T_{ref}=298,15$  K)

Parâmetro		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Zr	H <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>
Massa Molar [g/(mol)]		46,068	60,095	327,57	18,015	123,22
Calor Específico ( $\sum A_n \times T^{n-1}$ ) [J/(kg K)]	<b>Intervalo 1 [K]</b>	<b>200 - 1000</b>	<b>200 - 1000</b>	<b>200 - 1350</b>	<b>300 - 1000</b>	<b>100 - 700</b>
	$A_1$	282,55	127,30	233,40	1563,1	260,69
	$A_2$	4,3246	4,9118	3,3836	1,6038	0,47098
	$A_3(\times 10^3)$	-1,5075	-1,8365	-1,2674	-2,9328	-0,30338
	$A_4(\times 10^6)$				32,161	
	$A_5(\times 10^9)$				-1,1568	
	<b>Intervalo 2 [K]</b>	<b>1000 - 3000</b>	<b>1000 - 3000</b>	<b>1350 - 6000</b>	<b>1000 - 5000</b>	<b>700 - 2000</b>
	$A_1$	1029,4	1049,7	2492,0	1233,2	326,26
	$A_2$	2,9815	3,1173		1,4105	0,30078
	$A_3(\times 10^4)$	-10,355	-10,818		-4,0291	-2,5867
	$A_4(\times 10^8)$	12,784	13,338		5,5428	10,335
	$A_5(\times 10^{12})$				-2,9498	-15,774
	<b>Intervalo 3 [K]</b>	<b>3000 - 6000</b>	<b>3000 - 6000</b>			<b>2000 - 6000</b>
$A_1$	4105,0	4260,0			465,69	
$A_2(\times 10^4)$					9,2913	
Condutividade Térmica ( $\sum A_n \times T^{n-1}$ ) [W/(m K)]	<b>Intervalo [K]</b>	<b>200 - 6000</b>	<b>372 - 720</b>	<b>200 - 6000</b>	<b>200 - 6000</b>	<b>200 - 6000</b>
	$A_1(\times 10^3)$	14,50	-3,330	6,200	26,10	6,210
	$A_2(\times 10^5)$		2,869			
	$A_3(\times 10^7)$		1,022			
Viscosidade ( $\sum A_n \times T^{n-1}$ ) [kg/(m s)]	<b>Intervalo [K]</b>	<b>200 - 6000</b>	<b>200 - 1000</b>	<b>200 - 6000</b>	<b>200 - 6000</b>	<b>200 - 6000</b>
	$A_1(\times 10^5)$	1,080	-0,1489	0,5440	1,340	0,5440
	$A_2(\times 10^8)$		3,217			
	$A_3(\times 10^{12})$		5,802			
<b>Entalpia (Est. Padrão) [J/(kmol)]</b>		-219000000	-255100000	-843458000	-242000000	-843458000
<b>Entropia (Est. Padrão) [J/(kmol K)]</b>		0	0	0	188696,4	0
<b>Comp. Característico (Teoria Cinética) [Å]</b>		4,530	4,549	7,961	2,641	3,941
<b>Parâmetro de Energia (Teoria Cinética) [K]</b>		362,6	576,7	637,00	809,1	195,2

FONTE: Banco de dados do *FLUENT* (ANSYS®); Gröhn *et al.* (2012); Constantinou e Gani (1994).

Tabela 6 – Propriedades físicas dos líquidos utilizados no *spray*

Parâmetro		<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH</b>	<b>C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Zr</b>
Massa Molar [g/(mol)]		46,068	60,095	327,57
Massa Específica [kg/(m <sup>3</sup> )]		790,00	803,58	1044,00
<b>Calor Específico</b> ( $\sum A_n \times T^{n-1}$ ) [J/(kg K)]	<b>Intervalo [K]</b>	<b>159,05 - 513,92</b>	<b>147,15 - 536,78</b>	<b>280 - 708,04</b>
	A <sub>1</sub>	3295,0	2912,9	1258,9
	A <sub>2</sub>	-16,278	-12,555	-0,14687
	A <sub>3</sub> ( $\times 10^3$ )	46,015	36,753	3,9349
<b>Calor Latente</b> ( $\times 10^{-5}$ ) [J/(kg)]		8,3701	6,8957	2,2312
<b>Temp. de Vaporização</b> [K]		271	271	285
<b>Temp. de Ebulição</b> [K]		351,44	370,35	539,83
<b>Fração de Volatilidade</b> [%]		100	100	100
<b>Difusividade Binária</b> [m <sup>2</sup> /(s)]		film-avg.: 0,333	0,00000993	0,00000418
<b>Pressão de Vapor</b> ( $\sum A_n \times T^{n-1}$ ) [Pa]	<b>Intervalo [K]</b>	<b>159,05 - 513,92</b>	<b>147,15 - 536,78</b>	<b>280 - 708,04</b>
	A <sub>1</sub> ( $\times 10^{-4}$ )	559,88	357,26	-0,48115
	A <sub>2</sub> ( $\times 10^{-3}$ )	-93,784	-59,612	0,25186
	A <sub>3</sub>	573,46	362,65	-2,7389
	A <sub>4</sub> ( $\times 10^3$ )	-1523,6	-957,02	9,9941
	A <sub>5</sub> ( $\times 10^6$ )	1491,7	928,70	-3,5234
	A <sub>6</sub> ( $\times 10^8$ )			-4,6513
	A <sub>7</sub> ( $\times 10^{11}$ )			6,5842

FONTE: Poling *et al.* (2001).

Tabela 7 – Configurações gerais do problema

Parâmetro	Configuração
Tipo de <i>Solver</i>	<i>Pressure-Based</i>
Formulação da Velocidade	Absoluta
Regime do Escoamento	Estacionário
Tipo de Domínio	2-D Axissimétrico
Aceleração Gravitacional	9,81 m/(s <sup>2</sup> )

monitoramento da temperatura em diferentes pontos do domínio (como em 100, 200 e 300 mm de altura), para garantir que as mesmas estejam estabilizadas.

Para conhecer e analisar melhor o processo FSP, foi proposta a realização de alguns estudos de caso para que fosse avaliada a influência de certas variáveis e condições operacionais no processo. Os estudos realizados serão detalhados a seguir, juntamente com as conclusões obtidas.

### 5.2.3 Teste da Convergência de Malha

O primeiro passo para a realização de simulações computacionais é a definição da malha numérica mais adequada. Assim, para quantificar as incertezas relacionadas a discretização dos modelos matemáticos, conforme discutido na Seção 4.6, foram criadas três malhas com diferentes níveis de refinamentos para a realização do GCI e assim obter a melhor malha para as simulações, de forma que não houvesse interferência dos resultados devido ao nível de refinamento. Uma representação das malhas geradas, com uma ampliação na região do bico injetor, pode ser vista na Figura 5.

O número de elementos utilizado para cada caso foi de 60.415, 143.355 e 241.214, referentes às malhas grosseira, intermediária e refinada, respectivamente. Esses valores resultaram em razões de crescimento (obtidas por meio da Equação (4.27)) de 1,5404 entre a malha intermediária e grosseira e de 1,2972 entre a refinada e intermediária.

As variáveis resposta consideradas para esse estudo foram a altura da chama na linha de eixo (obtida pela distância entre o bico injetor e a altura do ponto onde a temperatura da chama fosse de 1500 K) e temperatura radial (obtida ao longo de uma altura fixa). A Figura 6 representa o perfil da temperatura axial ao longo do eixo de simetria do reator para cada malha considerada.

Analisando a Figura 6, é possível notar que, apesar da diferença do nível de refinamento entre as malhas, não há um impacto significativo sobre a variável resposta, mesmo nas regiões que apresentam maiores temperaturas. A Figura 7 representa o índice de convergência de malha para a temperatura axial.

Como esperado, é possível notar pela Figura 7 que a maior estimativa do erro (cerca

Tabela 8 – Condições de contorno implementadas

Contorno	Configuração
<b>Chama Piloto</b>	<p>Condição de contorno: <i>mass-flow-inlet</i></p> <p><b>Momento:</b> Taxa mássica: <math>9,40530 \times 10^{-5}</math> kg/(s) Direção de entrada: normal à superfície</p> <p><b>Turbulência:</b> <i>Intensity and Hydraulic Diameter</i> Intensidade: 10 % Diâmetro Hidráulico: 0,0115 m</p> <p><b>Energia:</b> Temperatura: 300 K</p> <p><b>Radiação:</b> Emissividade interna: 1</p> <p><b>Espécies Químicas (fração mássica):</b> 0,19 (CH<sub>4</sub>) / 0,81 (O<sub>2</sub>)</p> <p><b>Interação com a fase discreta:</b> Reflexão</p>
<b>Gás de Dispersão</b>	<p>Condição de contorno: <i>mass-flow-inlet</i></p> <p><b>Momento:</b> Taxa mássica: <math>1,19057 \times 10^{-4}</math> kg/(s) Direção de entrada: normal à superfície</p> <p><b>Turbulência:</b> <i>Intensity and Hydraulic Diameter</i> Intensidade: 10 % Diâmetro Hidráulico: 0,002518 m</p> <p><b>Energia:</b> Temperatura: 300 K</p> <p><b>Radiação:</b> Emissividade interna: 1</p> <p><b>Espécies Químicas (fração mássica):</b> 1,00 (O<sub>2</sub>)</p> <p><b>Interação com a fase discreta:</b> Reflexão</p>
<b>Abertura para a Atmosfera</b>	<p>Condição de contorno: <i>pressure-outlet</i></p> <p><b>Momento:</b> Pressão relativa: 0 Pa Direção de refluxo: normal à superfície</p> <p><b>Turbulência:</b> <i>Intensity and Hydraulic Diameter</i> Intensidade: 5 % Diâmetro Hidráulico: 0,1 m</p> <p><b>Energia:</b> Temperatura: 300 K</p> <p><b>Radiação:</b> Emissividade interna: 1</p> <p><b>Espécies Químicas (fração mássica):</b> 0,77 (N<sub>2</sub>) / 0,23 (O<sub>2</sub>)</p> <p><b>Interação com a fase discreta:</b> Escape</p>
<b>Prato Metálico e Parede do Bico Injetor</b>	<p>Condição de contorno: <i>wall</i></p> <p><b>Momento:</b> <i>Stationary Wall</i> <i>No Slip</i> Altura de Rugosidade: 0 m Constante de Rugosidade: 0,5</p> <p><b>Energia:</b> Fluxo de Calor: 0 W/(m<sup>2</sup>) Emissividade interna: 1</p> <p><b>Interação com a fase discreta:</b> Reflexão</p>

Tabela 9 – Configurações para a injeção da fase líquida

Parâmetro	Configuração
Tipo de Injeção	Superfície
Tipo de Partícula	Multicomponente
Distribuição de Diâmetro	Rosin-Rammler-Sperling-Bennett (Equação 5.1)
Temperatura	300K
Velocidade	1,0 m/(s)
Número de Diâmetros	50
<b>Etanol Puro (100% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)</b>	
Vazão Volumétrica [mL/(min)]	5,0
Vazão Mássica [kg/(s)]	$6,583 \times 10^{-5}$
Diâmetro Mínimo [ $\mu\text{m}$ ]	0,9
Diâmetro Máximo [ $\mu\text{m}$ ]	36,0
Diâmetro Médio [ $\mu\text{m}$ ]	7,19
Parâmetro de Espalhamento	1,51
<b>Precursor 0,5 M (72% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 8% C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH; 20% C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Zr)</b>	
Vazão Volumétrica [mL/(min)]	5,0
Vazão Mássica [kg/(s)]	$7,016 \times 10^{-5}$
Diâmetro Mínimo [ $\mu\text{m}$ ]	0,9
Diâmetro Máximo [ $\mu\text{m}$ ]	36,0
Diâmetro Médio [ $\mu\text{m}$ ]	7,83
Parâmetro de Espalhamento	1,48
<b>Precursor 1,0 M (46% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH; 16% C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH; 38% C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Zr)</b>	
Vazão Volumétrica [mL/(min)]	5,0
Vazão Mássica [kg/(s)]	$7,406 \times 10^{-5}$
Diâmetro Mínimo [ $\mu\text{m}$ ]	0,9
Diâmetro Máximo [ $\mu\text{m}$ ]	36,0
Diâmetro Médio [ $\mu\text{m}$ ]	8,22
Parâmetro de Espalhamento	1,39

FONTE: FURB (2017).

de 12,4%) ocorre na região mais baixa do reator, onde se encontra o bico atomizador e se têm os maiores gradientes de temperatura. Esse valor sugere que, de fato, essa região requer um nível de refinamento maior. Nas regiões de maior interesse, correspondentes àquelas acima da injeção de líquido, é obtido um valor máximo de índice de convergência de malha de 0,59%.

A Figura 8 apresenta os valores da altura de chama pelo inverso do número de elementos das malhas, aonde é possível perceber que as malhas construídas estão dentro da condição para a aplicação do método de índice de convergência de malha, uma vez que os valores da altura de chama apresentam um comportamento assintótico, ou seja, estão convergindo para um único valor com refinamento da malha. Por fim, um resumo com os principais resultados obtidos pelo GCI para a altura de chama podem ser vistos na Tabela 10.

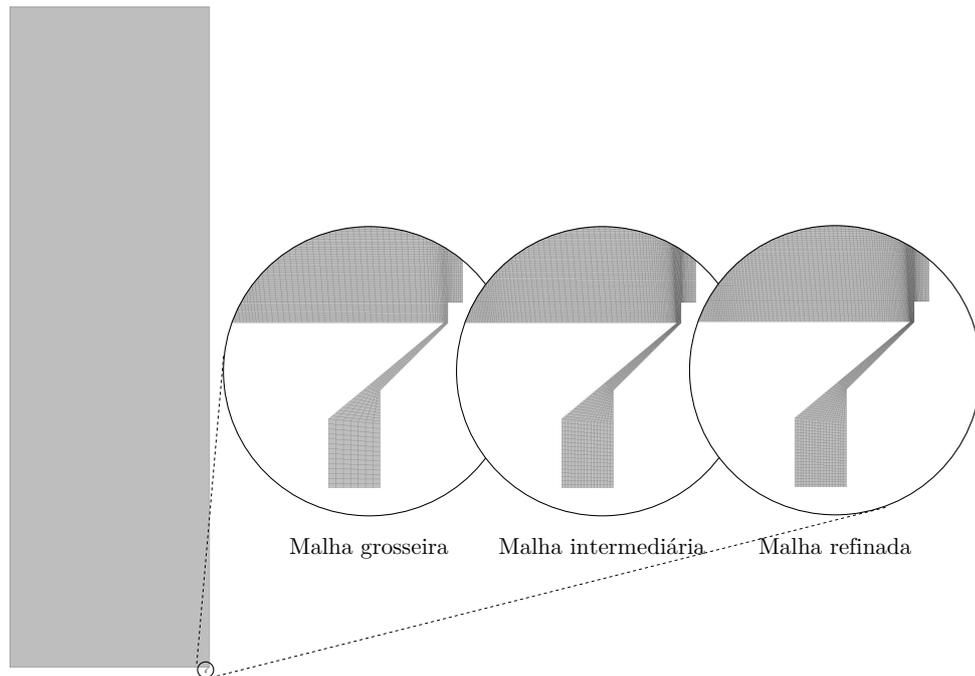


Figura 5 – Malhas numéricas utilizadas com ampliação no bico injetor.

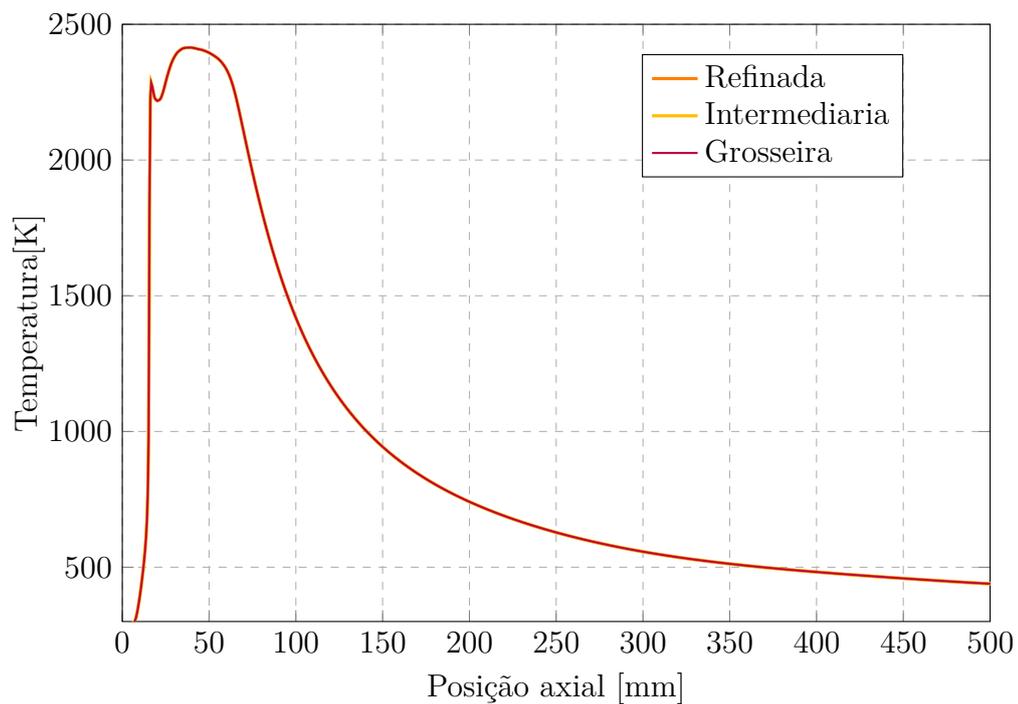


Figura 6 – Perfil das temperaturas axiais para as diferentes malhas propostas.

De acordo com a Tabela 10 a ordem aparente do erro obtido para a altura da chama foi de 9,933, com um índice de incerteza de malha de 0,173 %, sustentando a suposição de que a malha refinada apresenta solução independente do refinamento da malha.

Por meio do método GCI realizado e a análise de seus resultados, concluiu-se que a

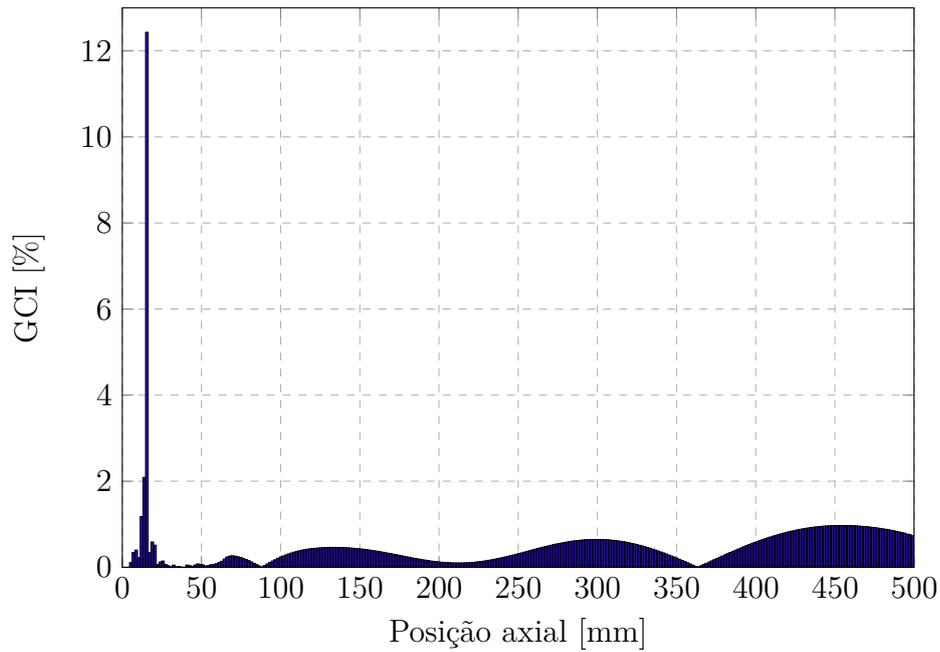


Figura 7 – Método GCI para a altura da chama.

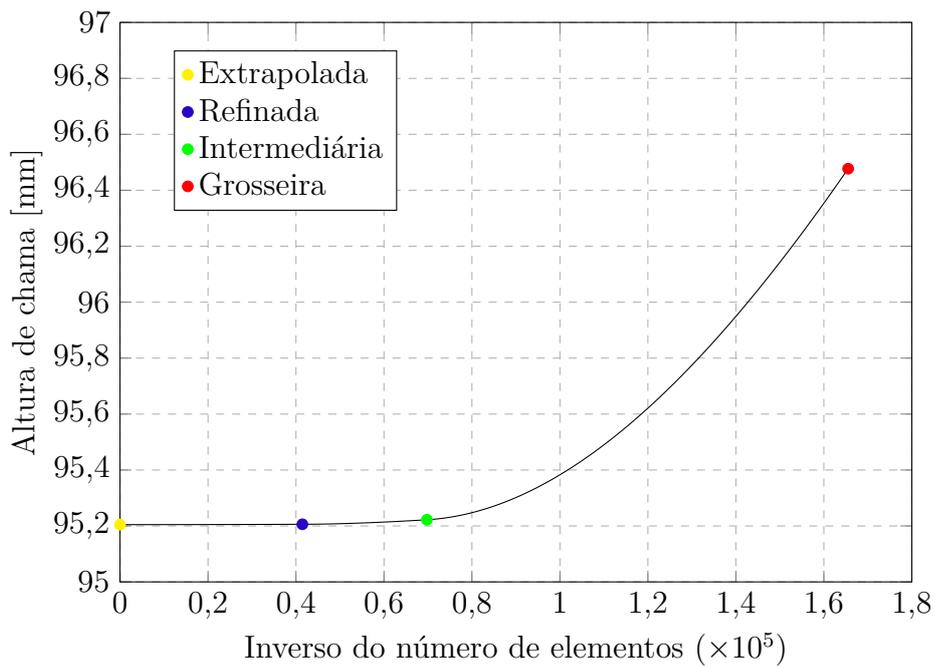


Figura 8 – Curva assintótica do método GCI para a altura da chama.

malha mais adequada para ser utilizada nas simulações seria a mais refinada, uma vez que ela apresenta os menores erros relacionados a discretização, o que dificilmente influenciaria nos resultados das simulações.

Tabela 10 – Parâmetros obtidos com o uso do método de GCI para a altura de chama.

Parâmetro	Malha		
	Grosseira	Intermediária	Refinada
Número de elementos	60.415	143.355	241.214
Altura da chama [mm]	96,477	95,222	95,098
	Valor do parâmetro		
Altura da chama para a malha extrapolada [mm]	95,205		
Ordem aparente do erro	9,933		
Erro relativo extrapolado da malha refinada	0,001		
GCI	0,173 %		

#### 5.2.4 Estudo de caso 1 - Perda de carga

A primeira proposta de estudo de caso foi avaliar brevemente como a perda de carga no bico injetor influencia o comportamento térmico e morfológico da chama.

Para esse caso, não foi considerado o precursor (responsável pela sintetização de fato das nanopartículas), apenas a queima de etanol puro. Essa consideração foi feita para que não houvesse interferência de outras variáveis no estudo em questão. Além disso, não haviam dados experimentais das gotas com precursor disponíveis para diferentes pressões. Portanto, a modelagem utilizada seguiu conforme apresentado nas Seções 3.2 e 3.3.

De forma a obter os parâmetros necessários para injeção da fase líquida, foi considerado que a distribuição inicial das gotículas podia ser representada por uma distribuição RRSB, descrito pela Equação 5.1, cujos dados experimentais fornecidos por FURB (2017) foram utilizados para estimação dos parâmetros, que são referentes a experimentos em *spray* a frio e estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros do modelo RRSB utilizados para o estudo de perda de carga no bico atomizador.

	Pressão (bar)		
	1	1,5	2
<b>Diâmetro mínimo</b> [ $\mu\text{m}$ ]	0,9	0,9	0,9
<b>Diâmetro máximo</b> [ $\mu\text{m}$ ]	38,88	19,44	54,77
$\bar{D}$	21,06	16,86	16,07
$n_{\text{RRSB}}$	1,745	1,693	1,722

As perdas de carga consideradas para o estudo foram de 1, 1,5 e 2 bar, que foram obtidos através da calibração da posição vertical do bico injetor (indicado pela linha verde na Figura 4).

A morfologia<sup>1</sup> da chama e campo de temperatura para cada perda de carga considerada estão dispostos na Figura 9.

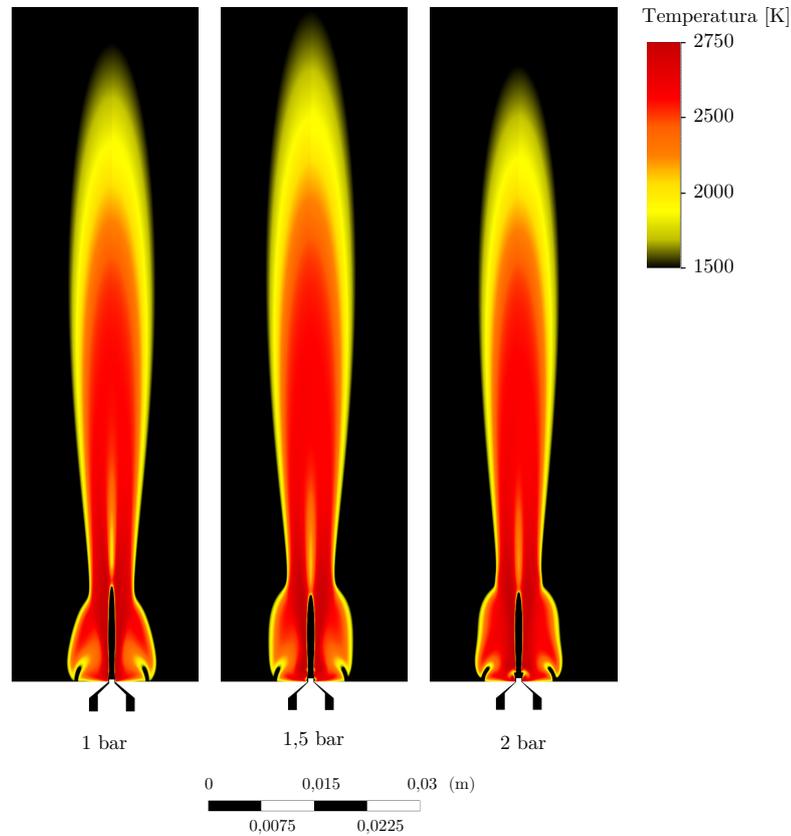


Figura 9 – Perfis de temperatura obtido para 1, 1,5 e 2 bar

É possível notar uma diferença significativa do perfil da chama resultante da utilização de diferentes perdas de cargas aplicadas no bico atomizador, que geraram diferentes distribuições do tamanho inicial das gotas. O caso de 2 bar gerou a menor chama, o que se deve ao fato das gotículas apresentarem uma distribuição muito heterogênea para esse caso, fazendo com que as mesmas evaporem em regiões mais afastadas do eixo axial. Por outro lado, o perfil obtido para o caso de 1,5 bar foi o maior dentre os analisados, devido a maior homogeneidade da distribuição, que provoca a evaporação das gotas nas regiões mais desejadas. Os resultados obtidos para a morfologia da chama no eixo axial do FSP estão disponíveis na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados obtidos para a morfologia da chama.

Pressão (bar)	Altura da chama [mm]	Largura da chama [mm]
1	95,293	6,41
1,5	99,896	6,45
2	92,121	6,29

<sup>1</sup> Obtidas no ponto de máxima altura e largura na isosuperfície de temperatura de 1500 K.

É possível notar que na região central da chama, a distribuição do tamanho das gotículas dita a morfologia da chama, de forma que a perda de carga no bico injetor de 2 bar gera o menor e mais curto perfil de chama enquanto que, para 1,5 bar, a chama apresenta os maiores valores tanto de altura, quanto largura. Para 1 bar, a chama obtida se mostra ligeiramente mais estreita e um pouco menor que o caso de 1,5 bar.

Por fim, foi analisada a influência da perda de carga na velocidade do escoamento, cujos perfis podem ser vistos na Figura 10.

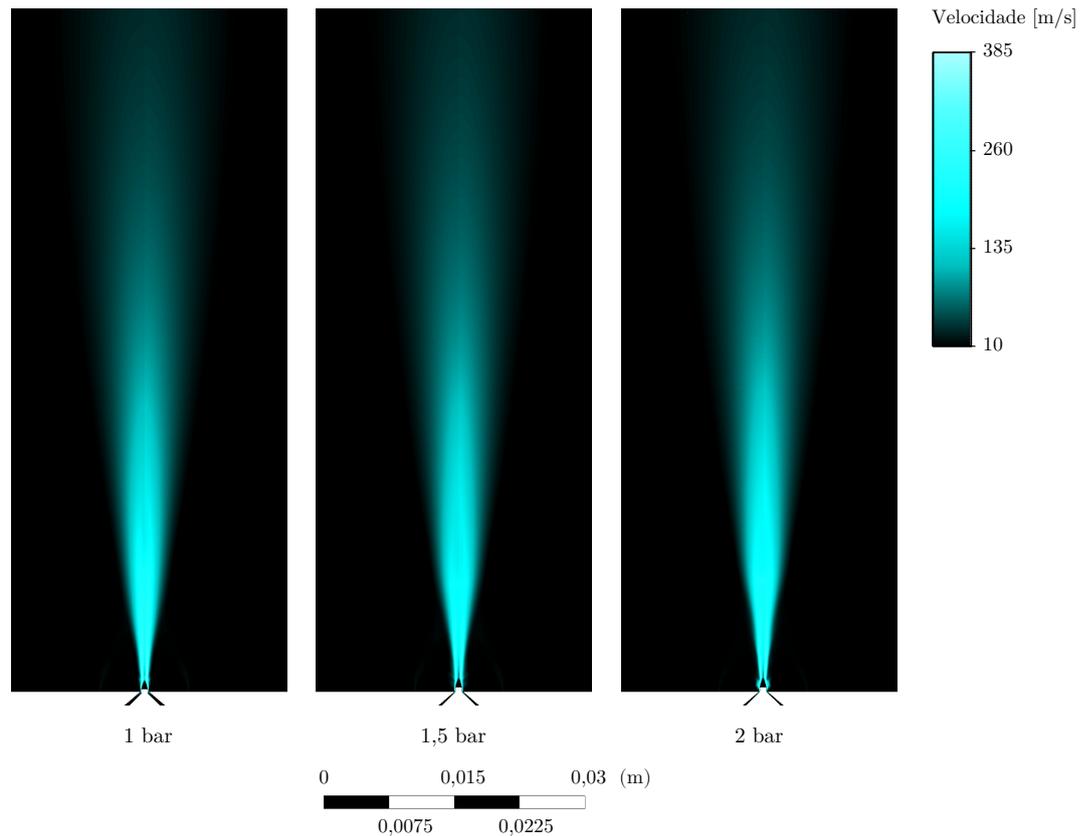


Figura 10 – Perfis de velocidade obtido para 1, 1,5 e 2 bar

Como esperado, o aumento na perda de pressão gera picos de velocidades maiores, devido as restrições geométricas ao escoamento serem mais presentes. São geradas diferentes distribuições de tamanhos de gotas iniciais, que interfere no comportamento da chama. Assim, constatou-se que o perfil de velocidade associado a diferentes distribuições de gotas promovem alterações morfológicas da chama.

Ao fim das análises da perda de carga no bico atomizador, foi possível concluir que a mesma possui uma influência significativa no perfil térmico e morfológico da chama, de tal forma que a condição de perda de carga de 1,5 bar apresentou a maior altura de chama, possivelmente devido a uma melhor dispersão das gotas geradas nessa condição. Além disso, segundo FURB (2017), as chamas obtidas experimentalmente nessas condições

apresentam uma maior estabilidade. Sendo esse o melhor resultado obtido, as simulações apresentadas a seguir foram realizadas com essa condição. Os próximos casos apresentados serão relativos a simulação da produção de nanopartículas propriamente dita.

### 5.2.5 Estudo de caso 2 - Concentração de precursor

Após as definições mais adequadas da malha numérica e condição de perda de carga no bico atomizador, foi proposto um outro estudo de caso, para finalizar a seção relativa à fluidodinâmica computacional, que trata da influência da concentração do precursor no comportamento de alguns parâmetros da simulação. Dessa forma, foi seguido o procedimento descrito na Seção 5.2.2 até que a convergência de ambas das simulações fosse alcançada, tornando possível a obtenção dos perfis necessários para a análise da simulação.

Primeiramente, são apresentados na Figura 11 os perfis obtidos para a produção de dióxido de zircônio, expressa em  $[kg/(m^3s)]$ . Como esperado, essa taxa ocorre apenas na região mais baixa do reator, até aproximadamente 50 mm, onde as temperaturas são as maiores e onde de fato ocorre a evaporação do precursor e respectiva nucleação dos óxidos.

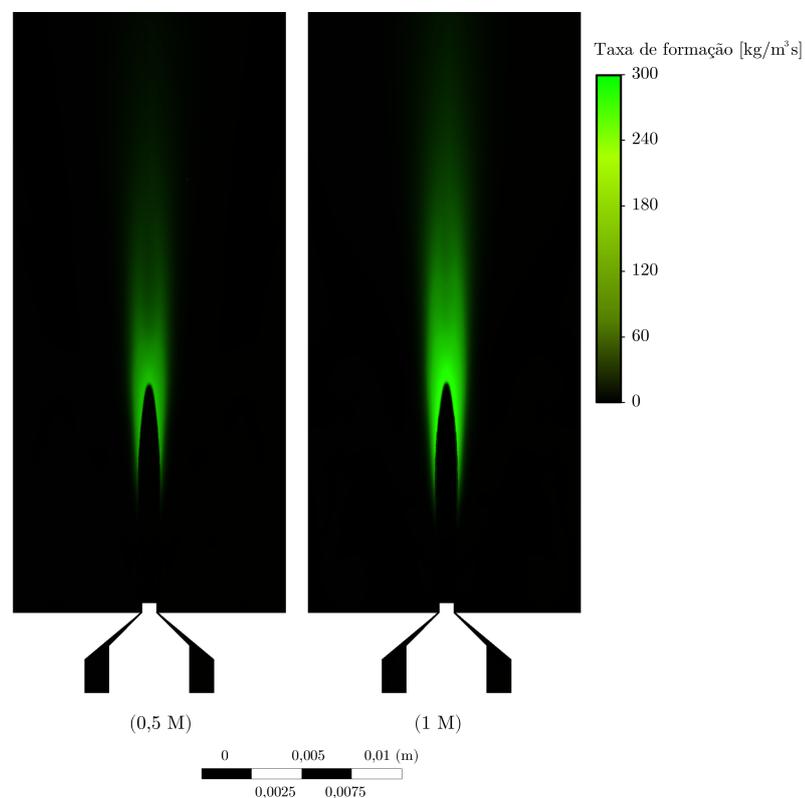


Figura 11 – Perfil de taxa de formação de dióxido de zircônio para concentrações de precursor de 0,5 M e 1 M.

Em relação a concentração do precursor, a morfologia do perfil de 0,5 M é visualmente semelhante ao de 1 M, porém há uma diferença considerável ao se comparar ambos os casos. Como esperado, maiores taxas de reação são obtidas no segundo caso, uma vez que a zona de reação é maior, consequência da maior disponibilidade de átomos na mistura.

Também foram obtidos os perfis de fração volumétrica da fase discreta (*spray* com o precursor) em escala logarítmica para ambos os casos, que podem ser vistos na Figura 12.

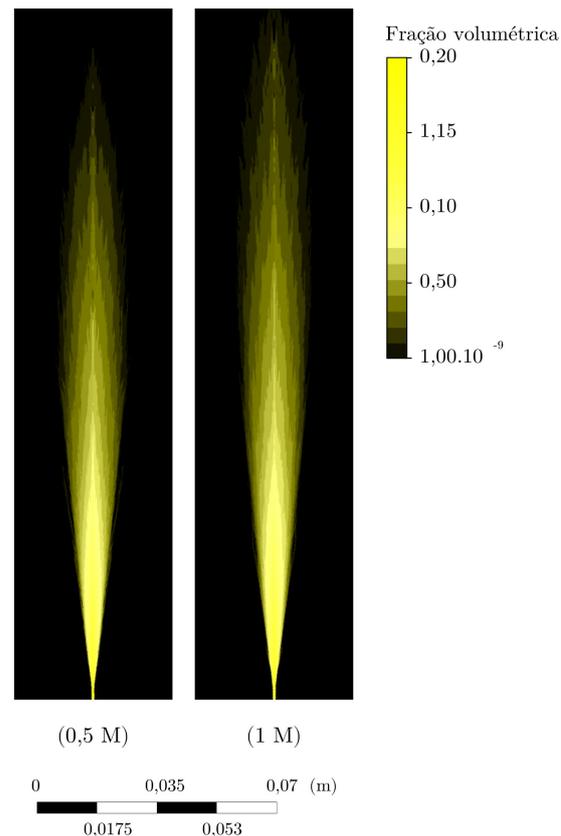


Figura 12 – Perfil da fração volumétrica para concentrações de precursor de 0,5 M e 1 M em escala logarítmica.

Como esperado, os perfis obtidos são uniformes, resultantes de uma escolha adequada da perda de carga do bico injetor que garante uma maior estabilidade da chama. Comparando os perfis de 0,5 M e 1 M, é possível observar que o maior valor de concentração gerou um perfil maior e com partículas de maior fração volumétrica.

Com o fim das análises feitas sobre as simulações em CFD, foi concluído que os resultados obtidos eram qualitativamente suficientes para gerar os dados necessários para a implementação da solução da PBE. Assim, foram extraídos os perfis de temperatura, vazão mássica, viscosidade turbulenta, pressão, massa específica, raio do plano extraído e taxa de reação da solução convergida para ambos os casos de 0,5 e 1 M.

Para realizar a extração dos perfis necessários, foi tomado como base um campo de velocidade limite (assumido neste trabalho como sendo 1% da velocidade máxima) para

a região do *spray* em chamas. Assim, uma média ponderada pela área deste campo foi feita na área da seção transversal em cada milímetro do domínio computacional, por meio de planos ortogonais ao eixo de simetria, conforme indicado na Figura 13-A, em que o plano em cinza claro corresponde à região total do perfil considerado para a extração e o plano menor, em cinza escuro, representa uma das regiões extraídas, que se movimentam verticalmente ao longo de todo o plano maior. A Figura 13-B apresenta a vista frontal do reator com os vetores velocidade para diferentes alturas do plano.

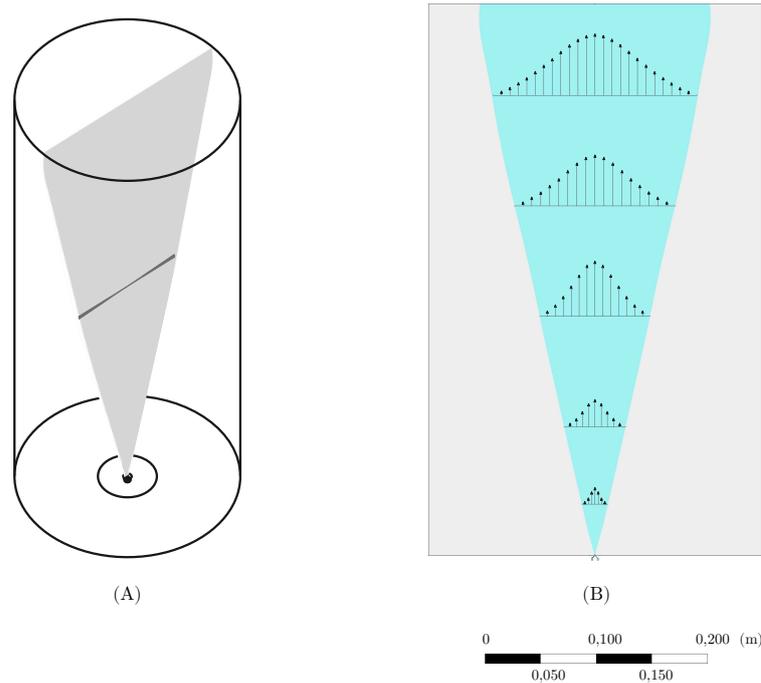


Figura 13 – Representação do isoclip utilizado para extração dos dados.

O cálculo da área média de uma variável genérica  $\phi$  pode ser vista na Equação 5.2:

$$\frac{1}{A} \int \phi dA = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^n \phi_i |A_i|, \quad (5.2)$$

em que  $\phi$  representa todas as variáveis consideradas na extração.

Dessa forma, todos os perfis extraídos serviram como um dos dados de entrada dos modelos utilizados para a solução da PBE, que será apresentada a seguir.

### 5.3 Solução da Equação de Balanço Populacional

Para a implementação da rotina computacional da solução das Equações de Balanço Populacional por meio do DQMOM, a metodologia seguiu novamente as três fases: pré-processamento, processamento e pós-processamento. Todas essas etapas foram realizadas por meio do *software* GNU Octave 4.2.2.

O primeiro passo no pré-processamento foi a criação do domínio computacional, assumido como sendo unidimensional, e a criação da malha numérica com seu respectivo método de interpolação dos termos advectivos. A malha construída seguiu a forma dos perfis extraídos da simulação bidimensional.

Para os casos de estudo em questão, optou-se por uma malha de crescimento geométrico, com uma razão fixa de crescimento para que fosse obtido um grid regular, o que gerou em uma malha com 102 elementos, cuja representação pode ser vista na Figura 14. A solução das EDP's presentes nos modelos (resultantes da aplicação do DQMOM na PBE) foi feita por meio do MVF, discutido na Seção 4.5. Para a interpolação entre os volumes de controle adjacentes, utilizados no cálculo dos fluxos advectivos, optou-se pela utilização do esquema *Upwind*. Vale destacar que os fluxos requeridos foram obtidos de forma direta pela interpolação da vazão mássica extraída.

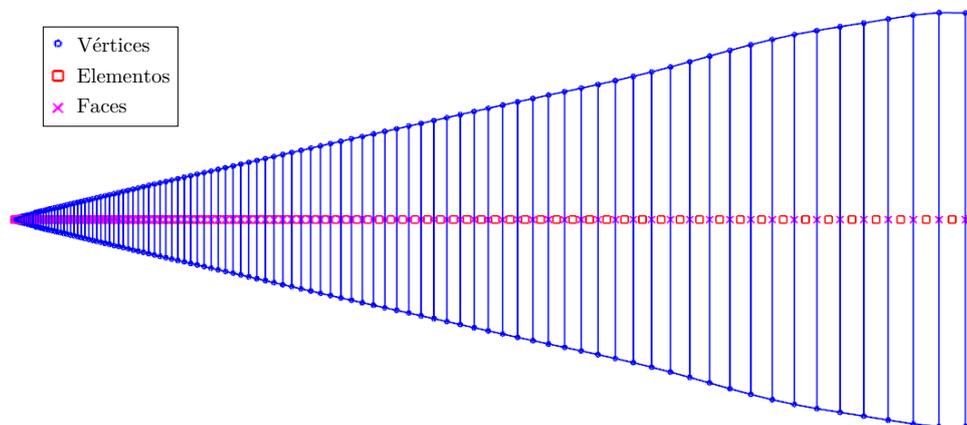


Figura 14 – Malha numérica utilizada para solução das PBE.

Após a definição da geometria, malha e métodos de solução, os modelos apresentados na Seção 3.5 foram implementados, onde alguns dos parâmetros necessários foram extraídos das simulações em CFD. A Tabela 13 indica os outros parâmetros utilizados e que são requeridos pelos modelos.

De posse de todos os modelos e parâmetros requeridos, o DQMOM foi implementado de acordo com o descrito na Seção 4.1.1. Os principais algoritmos requeridos para realizar a implementação do DQMOM encontram-se dispostos no Apêndice A. Nele são apresentados os códigos utilizados para o programa principal, onde são feitas as definições do caso que se deseja simular (como o número de pontos de quadratura, nível de tolerância, fenômenos a serem considerados, entre outros), a inicialização do problema, os parâmetros globais que são requeridos pelo modelo, o ajuste das iterações, o cálculo dos termos fonte com seus respectivos parâmetros requeridos e o Algoritmo Produto-Diferença, que é utilizado para obter a estimativa inicial das abscissas.

Conforme discutido na Seção 4.1,  $3N$  momentos bivariados precisam ser utilizados

Tabela 13 – Parâmetros de entrada.

Parâmetro	Valor
Altura do reator	494 mm
Número de Schmidt turbulento da partícula ( $Sc_t$ )	0,85
Massa molecular de óxido ( $M_{M,ox}$ )	123,22 kg/kmol
Volume de um núcleo	$3,6008 \times 10^{-29} \text{ m}^3$
Área de um núcleo	$5,2734 \times 10^{-19} \text{ m}^2$
Largura da fronteira granular ( $w_s$ )	$5 \times 10^{-10} \text{ m}$
Tensão superficial ( $\gamma$ )	1,545 J/m <sup>2</sup>
Volume molar da partícula ( $w$ )	$2.01998 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$
Viscosidade da partícula ( $\mu$ )	$1.7894 \times 10^{-5} \text{ Pa s}$
Diâmetro molecular do gás ( $d_g$ )	$3.667 \times 10^{-10} \text{ m}$
Dimensão fractal do aglomerado ( $D_f$ )	1,8
Massa específica do material particulado ( $\rho_p$ )	$5720 \text{ kg/m}^3$

para que haja concordância com o número de equações requeridas para resolver o sistema. Assim, os momentos escolhidos para serem seguidos foi de ordem  $(2N-1)$  para a primeira coordenada interna ( $\xi_1$ , que corresponde ao volume do aglomerado) e  $N$  para a segunda coordenada interna ( $\xi_2$ , que corresponde a área superficial do aglomerado). Esses momentos, bem como os valores iniciais dos pesos e abscissas utilizados para cada ponto de quadratura podem ser vistos na Tabela 14.

Os valores iniciais foram obtidos por meio do algoritmo PD (cujo código encontra-se disposto no Anexo A), disponibilizado no trabalho de Marchisio e Fox (2013). O algoritmo tem como parâmetros de entrada o número de pontos de quadratura e os momentos da distribuição e, por meio do cálculo dos autovalores e autovetores da matriz Jacobiana, tem como saída os pesos e abscissas da distribuição.

Assim, alguns estudos de caso foram feitos a fim de avaliar como as soluções das equações resultantes da aplicação do DQMOM na PBE se comportavam para diferentes ordens de aproximação de quadratura, dimensões fractais, momentos mistos e concentração de precursor. Para alguns casos, foi feita a reconstrução da PDF para se obter a distribuição final do diâmetro das partículas. Por fim, a validação do modelo foi feita utilizando dados da literatura.

Vale lembrar que, para os resultados não serem influenciados pela utilização de diferentes parâmetros, foram mantidas as mesmas configurações e estimativas iniciais e de contorno, de tal forma que apenas a variável de cada caso de estudo fosse alterada. A seguir, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para cada análise feita.

Tabela 14 – Valores iniciais dos pesos ( $w$ ) e abscissas ( $\xi_1$  e  $\xi_2$ ) para cada ponto de quadratura para os  $N$  números de quadraturas considerados.

Número de quadraturas	Momentos seguidos	Parâmetro	Ponto de quadratura		
			1	2	3
$N=1$	$m_{0,0}$	$w$	1	-	-
	$m_{1,0}$	$\xi_1$	0,500 $v_0$		-
	$m_{0,1}$	$\xi_2$	0,500 $a_0$		-
$N=2$	$m_{0,0}, m_{3,0}$	$w$	0,5	0,5	-
	$m_{1,0}, m_{0,1}$	$\xi_1$	0,2113 $v_0$	0,7887 $v_0$	-
	$m_{2,0}, m_{0,2}$	$\xi_2$	0,2113 $a_0$	0,7887 $a_0$	-
$N=3$	$m_{0,0}, m_{3,0}, m_{0,1}$	$w$	0,3	0,3	0,3
	$m_{1,0}, m_{4,0}, m_{0,2}$	$\xi_1$	0,1127 $v_0$	0,500 $v_0$	0,8873 $v_0$
	$m_{2,0}, m_{5,0}, m_{0,3}$	$\xi_2$	0,1127 $a_0$	0,500 $a_0$	0,8873 $a_0$

### 5.3.1 Estudo de caso 3 - Ordem de aproximação da quadratura

A primeira variável utilizada para o estudo de caso foi a ordem de aproximação da quadratura ( $N$ ), que está associada a precisão dos momentos obtidos pelo DQMOM. Assim, foi avaliado o número de pontos de quadratura necessários para se obter uma boa aproximação dos momentos, em que as 3 primeiras ordens ( $N=1, 2$  e  $3$ ) foram consideradas.

Após a solução e convergência do DQMOM, foram obtidos tempos de simulação distintos para cada ordem de aproximação considerada. Para  $N=1$ , o tempo de simulação foi de aproximadamente 0,51 hora, enquanto que para  $N=2$  e  $N=3$ , esse tempo foi próximo de 4,55 e 7,10 horas, respectivamente. O aumento considerável se deve ao fato de haver um acréscimo do número total de equações do sistema linear, que é diretamente proporcional a ordem de aproximação da quadratura e faz com que o sistema se torne mais complexo, requerindo um tempo maior para obter a sua solução.

Os resultados obtidos ao se utilizar o DQMOM são os pesos e abscissas da PDF, de tal forma que é possível calcular os momentos da distribuição (utilizando a Equação 4.1). Em destaque, tem-se os momentos  $m_{10}$  e  $m_{01}$ , que estão diretamente relacionados com a área ( $\text{nm}^2/\#$ ) e volume ( $\text{nm}^3/\#$ ) médios dos aglomerados de dióxido de zircônio, cujos perfis normalizados pelo momento  $m_{0,0}$  para cada ordem de aproximação considerada ( $N=1,2$  e  $3$ ) podem ser vistos nas Figuras 15 e 16.

É possível notar uma diferença significativa entre os perfis para ambos os momentos nas Figura 15 e 16, indicando a influência da ordem de quadratura no resultado final. Vale ressaltar que, apesar da diferença encontrada, ambas as aproximações consideradas apresentam o mesmo comportamento, indicando uma concordância dos casos com o

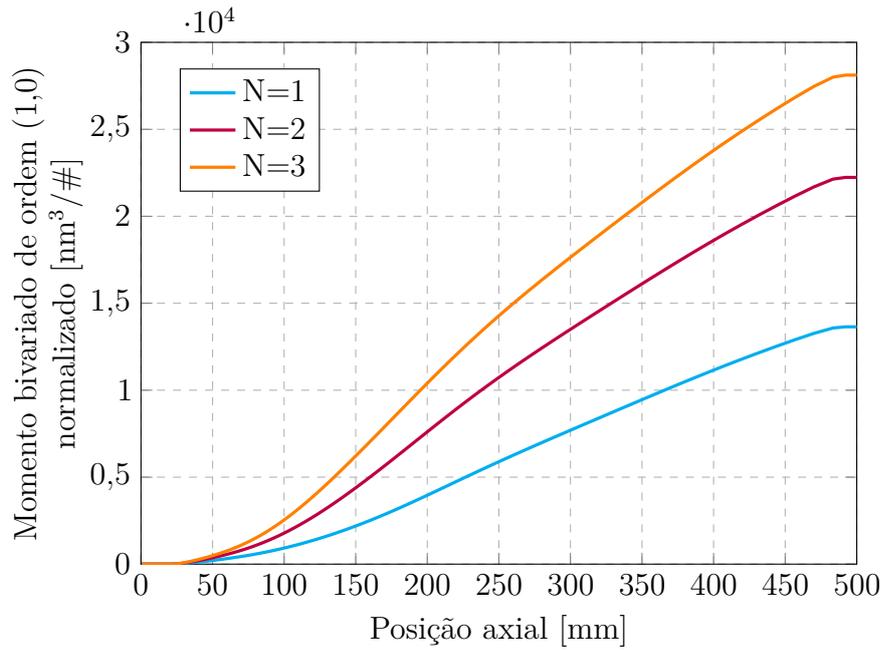


Figura 15 – Perfil do momento bivariado de ordem (1,0) normalizado.

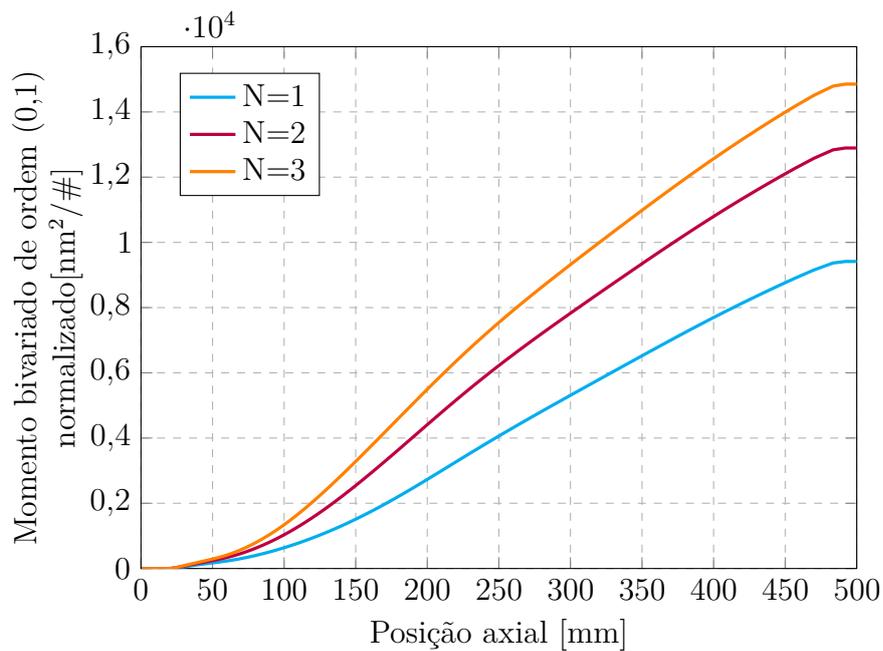


Figura 16 – Perfil do momento bivariado de ordem (0,1) normalizado.

resultado esperado. Além disso, é possível observar que a diferença entre os perfis de  $N=2$  e  $N=1$  é maior do que  $N=3$  e  $N=2$ , o que indica a tendência de convergência da solução.

Conforme discutido na Seção 4.2, não é possível obter o diâmetro da partícula primária diretamente com o modelo utilizado e, como esta é uma das variáveis de mais interesse para análises, uma expressão que relacionasse a mesma com as variáveis obtidas pelo método (relativas a área e volume médios de um aglomerado) foi feita. A aproximação

dessa variável utilizando os momentos bivariados foi discutida na Seção 4.3 e seus perfis resultantes podem ser vistos na Figura 17.

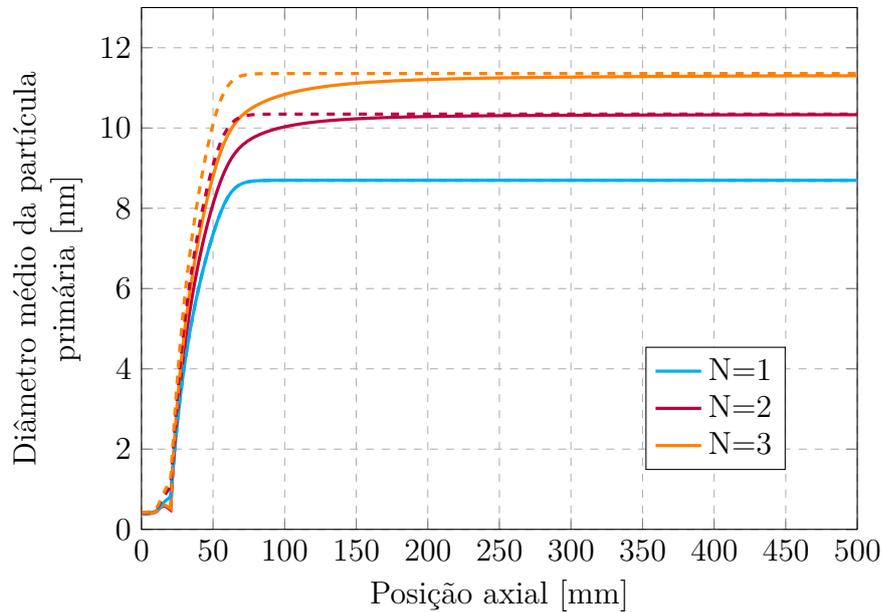


Figura 17 – Momentos monovariados de primeira ordem aproximados pela primeira (traçados) e segunda (contínua) ordem da série de Taylor.

Ao se analisar a Figura 17 pode-se observar que há uma diferença dos perfis em relação a ordem de quadratura considerada, indicando a influência desse parâmetro sobre a aproximação do diâmetro da partícula primária. Apesar disso, há uma tendência de aproximação entre os perfis a medida que a ordem de quadratura aumenta, assim como observado anteriormente, onde uma diferença de 15,83% foi obtida entre  $N=1$  e  $N=2$  e de 8,59% entre  $N=2$  e  $N=3$  na altura final do reator (em 500 mm). Tais resultados indicam que há uma convergência da solução e que o *solver* está condizente com o esperado uma vez que, segundo Fox (2006), maiores ordens de quadratura geram melhores aproximações. Além disso, a utilização de 3 pontos de quadratura geralmente é suficiente para uma boa representação dos momentos de uma distribuição (LINÉ; FRANCES, 2016).

Em relação ao método de aproximação dos momentos monovariados a partir dos momentos bivariados, ainda na Figura 17, não há uma diferença significativa entre os perfis na altura final do reator, em que a máxima observada foi de 0,5% entre a primeira e segunda ordem da série de Taylor para  $N=3$  na altura final do reator. Esse valor pode indicar sua pouca influência sobre a variável resposta, apesar de haver uma pequena variação nas regiões de grandes gradientes. Por outro lado, deve ser levado em conta que, para a aproximação de segunda ordem, é requerido um momento misto ( $M_{11}$ ) que não é seguido de forma direta nesse trabalho, de forma que ele é calculado com base nos pesos e abscisas resultantes da solução da PBE. Como tal momento é obtido por meio de uma aproximação, erros associados podem ter influenciado o perfil obtido.

O mesmo comportamento foi observado em relação ao momento monovariado de segunda ordem, cujos perfis podem ser vistos na Figura 18.

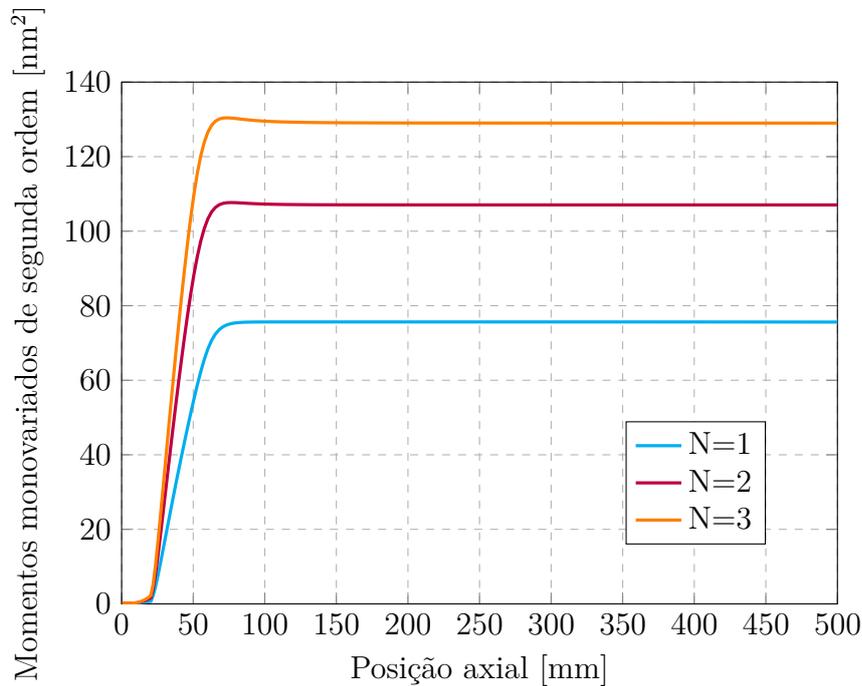


Figura 18 – Momentos monovariados de segunda ordem aproximados pela primeira ordem da série de Taylor para diferentes pontos de quadratura.

Para esse caso, foi obtida uma diferença de 29,36% de  $N=1$  para  $N=2$  e de 17,02% de  $N=2$  para  $N=3$ , indicando novamente a influência da escolha da ordem de aproximação das quadraturas nos momentos. Considerando os perfis obtidos e as análises apresentadas até aqui, a aproximação utilizando 3 pontos de quadratura se mostrou a mais promissora para reconstrução das curvas de distribuição, por ter obtido a maior convergência para o caso analisado.

### 5.3.2 Estudo de caso 4 - Dimensão fractal

Durante estudos da literatura, foi observado que não há um consenso em relação ao valor da dimensão fractal em que, segundo Wright *et al.* (2001), pode-se ter uma variação entre 1 e 3 para casos de difusão Browniana. Por isso, foi considerada a avaliação desse parâmetro sobre o comportamento de algumas variáveis do modelo.

Fractais são estruturas pertencentes às geometrias não euclidianas complexas, cujas representações dificilmente conseguem ser feitas por meios convencionais, como é o caso de flocos e pedregulhos. Nesse contexto, a dimensão fractal surgiu como alternativa para contornar essa dificuldade, uma vez que a mesma pode assumir valores fracionários, englobando formas mais complexas de uma geometria. Além disso, a dimensão fractal pode ser dita como sendo um medidor de quão densamente um conjunto está inserido no

espaço métrico no qual ele ocupa, isto é, o quanto a geometria de um objeto muda de acordo com a mudança da escala em que se analisa esse objeto (MANDELBROT, 1983).

Por exemplo, se um objeto bidimensional euclidiano é medido com uma régua de um determinado tamanho e, em seguida, com outra que possui metade do seu tamanho, o comprimento medido por essa segunda régua será 4 vezes maior que o seu tamanho. No caso de objetos não euclidianos, também chamados de fractais, esse conceito não é aplicado, uma vez que, ao se medir esse objeto com uma régua que possui metade do que a original, o comprimento medido poderia ser 5 vezes ou mais que seu valor, o que mostra uma complexidade da geometria e como a mesma muda em relação a escala em que se analisa.

Nesse sentido, foram considerados 4 casos de estudos, em que se mantiveram todas as configurações e condições do modelo, onde apenas o valor da dimensão fractal foi alterado. Foram utilizadas dimensões fractais de 1, 1,8, 2,5 e 3, em que foi utilizado uma ordem de aproximação de quadratura de 2 e concentração de precursor de 0,5 M. As variáveis respostas consideradas para este caso foram o diâmetro dos aglomerados e número de partículas primárias por aglomerado.

O diâmetro do aglomerado ( $D_{agl}$ ) foi calculado partindo da hipótese de que o aglomerado é uma esfera perfeita, de forma que seu volume pode ser obtido da forma

$$v = \frac{\pi D_{agl}^3}{6}, \quad (5.3)$$

que é justamente uma das coordenadas internas da PBE. Assim, como o momento puro bivariado  $m_{1,0}$  é uma aproximação do volume médio dos aglomerados, o diâmetro médio dos aglomerados é obtido ao se isolar  $D_{agl}$  da Equação 5.3:

$$D_{agl} = \left( \frac{6m_{1,0}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (5.4)$$

O número de partículas primárias por aglomerado foi obtido diretamente ao se isolar  $n_p$  da Equação 4.15, também considerando  $m_{1,0}$  como uma aproximação do volume médio dos aglomerados. Assim, a segunda variável resposta para esse caso pode ser obtida da forma:

$$n_p = \left( \frac{6m_{1,0}}{\pi d_p^3} \right). \quad (5.5)$$

Após a convergência da solução, foram obtidos os perfis do diâmetro médio dos aglomerados e número médio de partículas primárias por aglomerado, que podem ser vistos nas Figuras 19 e 20.

Pela análise da Figura 19 é possível notar que, embora exista diferença entre os perfis, um mesmo comportamento qualitativo pode ser observado para os valores de dimensão fractal de 1,8 até 3. Como esperado, a medida que o parâmetro  $D_f$  aumenta, o diâmetro do

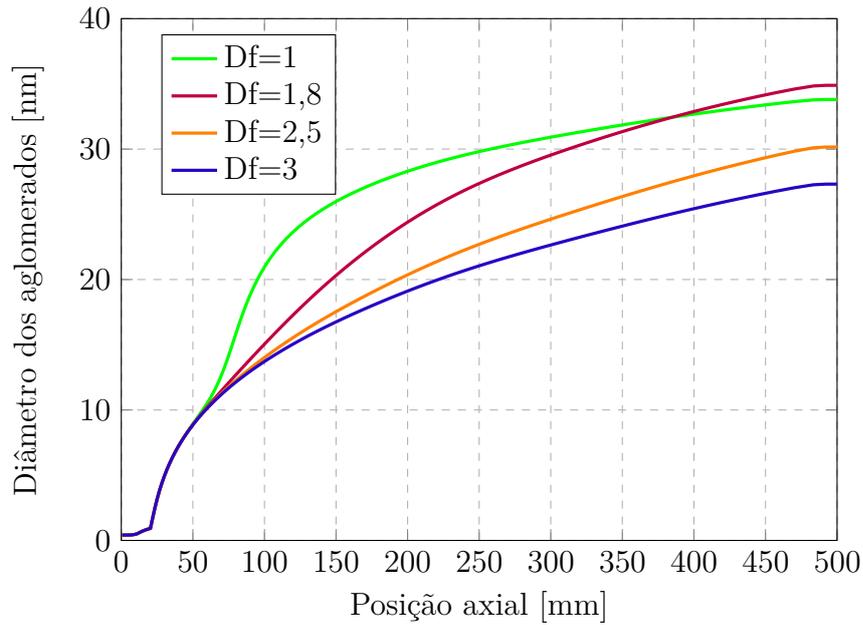


Figura 19 – Perfis do diâmetro dos aglomerados considerando diferentes dimensões fractais.

aglomerado diminui de tal forma que, para seu valor máximo de 3, em que o aglomerado seria uma esfera perfeita, se teria o menor volume e, conseqüentemente, menor diâmetro do aglomerado.

Vale notar também que para  $D_f=1$ , o perfil de crescimento do aglomerado tem um comportamento diferente dos demais, de forma que o mesmo pode ser descartado por se mostrar insuficiente pela análise feita.

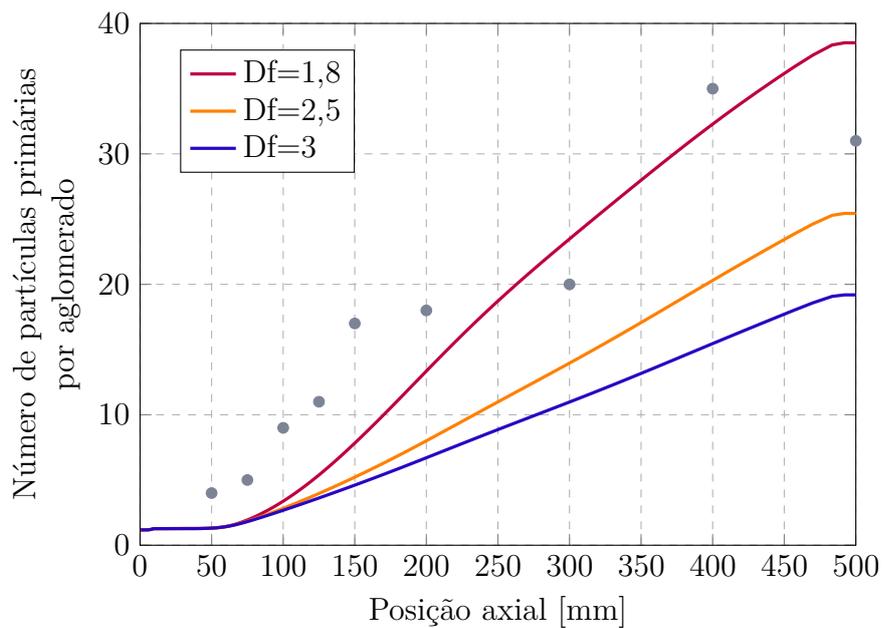


Figura 20 – Número de partículas primárias por aglomerado numérico para diferentes dimensões fractais (linhas) e experimental (símbolo).

Como esperado, maiores valores da dimensão fractal resultam em diâmetros de aglomerados e em número de partículas por aglomerados menores, uma vez que, esse parâmetro está diretamente ligado com a taxa de colisão entre os aglomerados. Isto é, quanto maior o valor da dimensão fractal, menos os aglomerados obtidos irão se chocar, fazendo com que aglomerem menos e por isso, tenham tamanhos menores e menos partículas para compô-los.

Comparando os perfis do número de partículas por aglomerado obtidos numericamente, é possível perceber que o perfil que mais se ajusta aos dados experimentais (representados pelo símbolo na Figura 20) corresponde ao valor de dimensão fractal igual a 1,8, de tal forma que, para a continuidade dos estudos, esse será o valor adotado.

### 5.3.3 Estudo de caso 5 - Momentos mistos

A escolha dos momentos que serão seguidos é muito importante para reconstrução da curva de distribuição uma vez que, todos os outros momentos necessários são apenas aproximados com base nos pesos e abscissas obtidos, como é o caso de certos momentos mistos (isto é, ambas as ordens das abscissas são diferentes de zero) que são requeridos em alguns cálculos. Por isso, foi proposto o estudo da inclusão de momentos mistos, a fim de analisar a sua importância sobre a distribuição final das partículas.

Após a realização de testes de momentos mistos que poderiam ser utilizados juntamente com os puros, foi escolhido o de ordem (3,1), sendo o mais estável numericamente e por isso, substituiu o momento puro de ordem (3,0).

O caso escolhido para a realização desse estudo consiste em uma ordem de aproximação de quadraturas igual a 2 e a concentração de precursor de 0,5 M. As variáveis consideradas para análise foram os momentos bivariados  $m_{1,0}$  e  $m_{0,1}$  normalizados pelo momento  $m_{0,0}$ , cujos perfis podem ser vistos nas Figuras 21 e 22 e o diâmetro médio da partícula primária.

Analisando os perfis apresentados nas Figuras 21 e 22, é possível perceber uma diferença significativa entre os casos, de tal forma que a utilização de momentos puros gera valores maiores nos perfis, com uma diferença aproximada de 30% na saída do reator para ambos os casos, o que indica que a utilização de momentos mistos influencia de alguma forma as características morfológicas dos aglomerados. Como uma das variáveis de interesse é o diâmetro médio da partícula primária, foi utilizada novamente a aproximação do momento monovariado por meio dos momentos bivariados, cujos perfis obtidos podem ser vistos na Figura 23.

É possível observar que o comportamento dos perfis obtido pela Figura 23 vai em contrapartida ao esperado, uma vez que a diferença notada para os perfis dos momentos bivariados não é totalmente transmitida para o diâmetro da partícula primária, uma vez

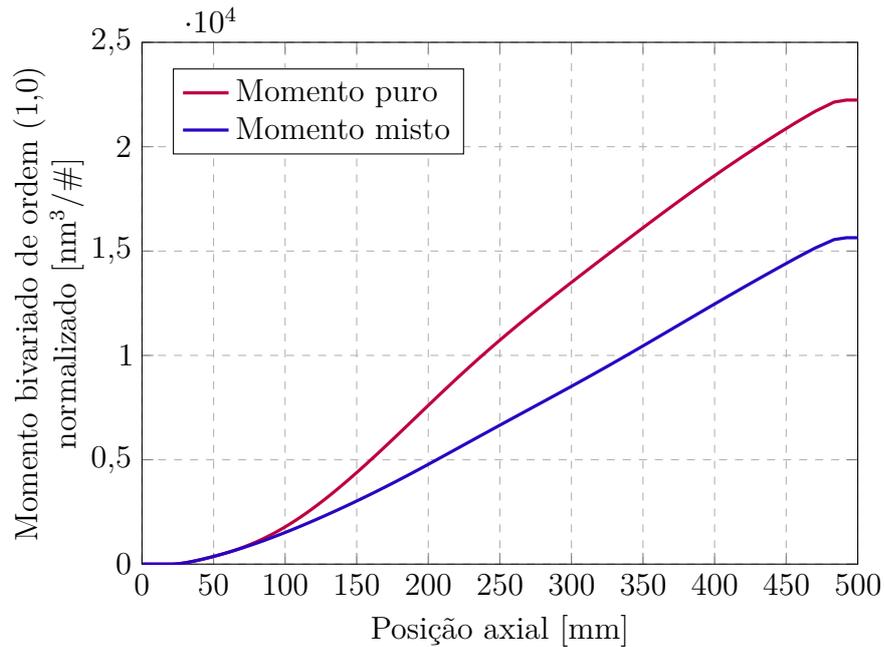


Figura 21 – Perfis dos momentos bivariados de ordem (1,0) normalizado utilizando apenas momentos puros (roxa) e com momento misto (azul).

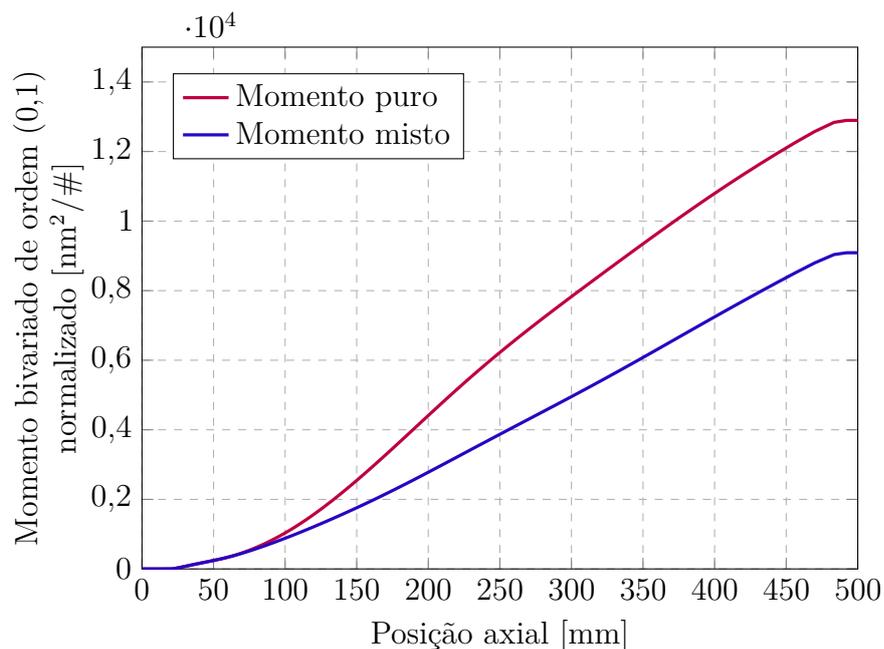


Figura 22 – Perfis dos momentos bivariados de ordem (0,1) normalizado utilizando apenas momentos puros (roxa) e com momento misto (azul).

que pouca diferença é observada entre os casos, mesmo com ampliações (cerca de 0,21 % na altura final do reator). Esse fato pode indicar que o mesmo não possui importância significativa para a reconstrução da distribuição ou que ainda o momento misto escolhido não foi o mais adequado para análise.

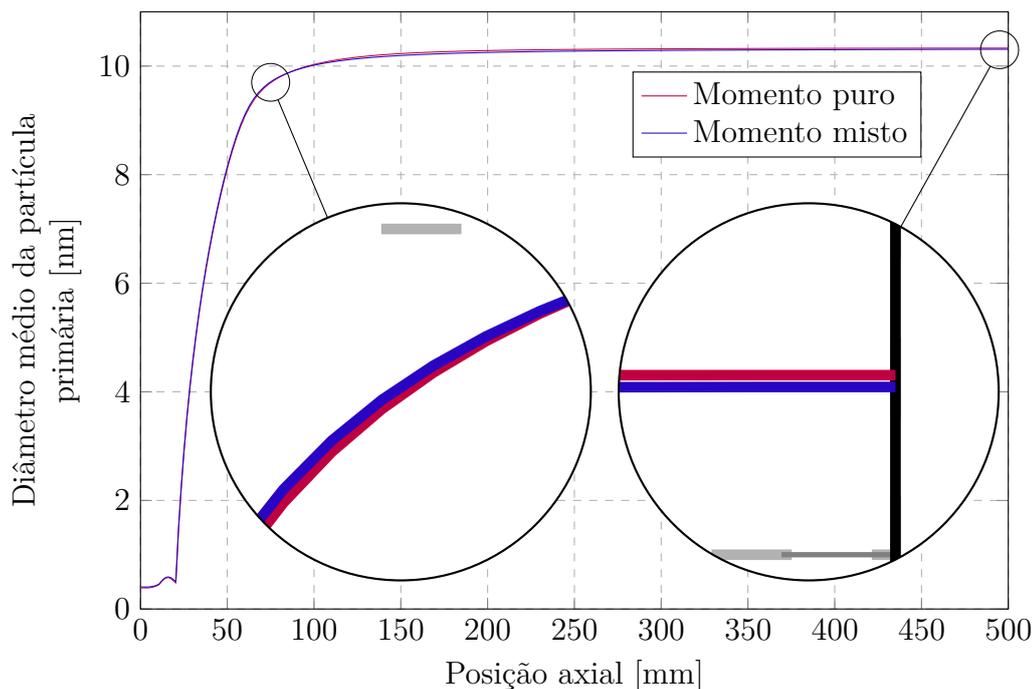


Figura 23 – Momentos monovariados de primeira ordem aproximados pela primeira ordem da série de Taylor para momentos puros (roxa) e misto (azul).

### 5.3.4 Estudo de caso 6 - Concentração de precursor

Dando continuidade ao estudo iniciado com a fluidodinâmica computacional, foi feita uma análise da influência da concentração do precursor sobre os momentos e distribuição das nanopartículas de dióxido de zircônio. Assim, foram utilizados os perfis extraídos da solução convergida do *FLUENT* para ambos os casos de concentração de 0,5 M e 1 M, onde foi aplicado o DQMOM para um caso de ordem de aproximação de quadratura igual a 2.

Após a convergência e estabilidade do método, foram obtidos os perfis dos diâmetros do aglomerado (expostos na Figura 24) e dos momentos monovariados aproximados de primeira e segunda ordem para ambos os casos (Figuras 25 e 26), que estão relacionados com a média e variância do diâmetro das partículas primárias. Para o diâmetro médio, foi utilizada a aproximação de segunda ordem da série de Taylor e, para a variância, uma aproximação de primeira ordem.

Uma vez que mais átomos e monômeros estão disponíveis quando se opera com maiores concentrações, é esperado que mais partículas sejam formadas e que as mesmas aglomerem e sinterizem mais, gerando um produto final com diâmetro maior. Esse comportamento pode ser confirmado ao se analisar as Figuras 24, 25 e 27 em que um aumento de cerca de 18,81% no diâmetro da partícula primária foi observado para a concentração de precursor de 1,0 M, além do aumento do número de partículas primárias por aglomerado (cerca de 12,77%).

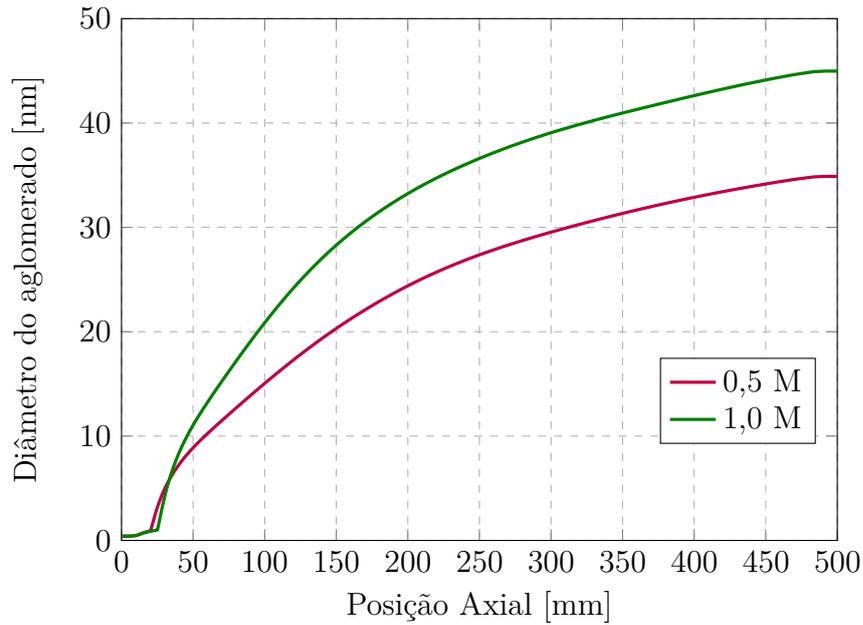


Figura 24 – Diâmetro do aglomerado para concentrações de 0,5 M (roxa) e 1,0 M (verde).

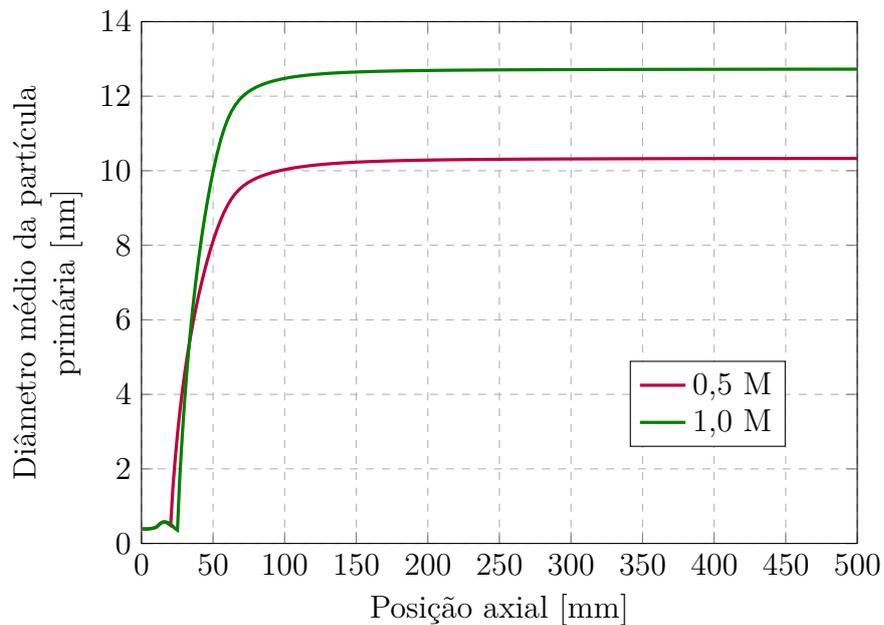


Figura 25 – Perfil do diâmetro médio da partícula primária aproximado pela segunda ordem da série de Taylor para concentrações de 0,5 M e 1 M.

### 5.3.5 Comparação com dados experimentais

Para finalizar os estudos numéricos, foi realizada a verificação do método por meio da comparação das soluções obtidas numericamente com os dados experimentais apresentados por Bianchi Neto (2017).

As verificações foram feitas utilizando um caso de concentração de precursor de

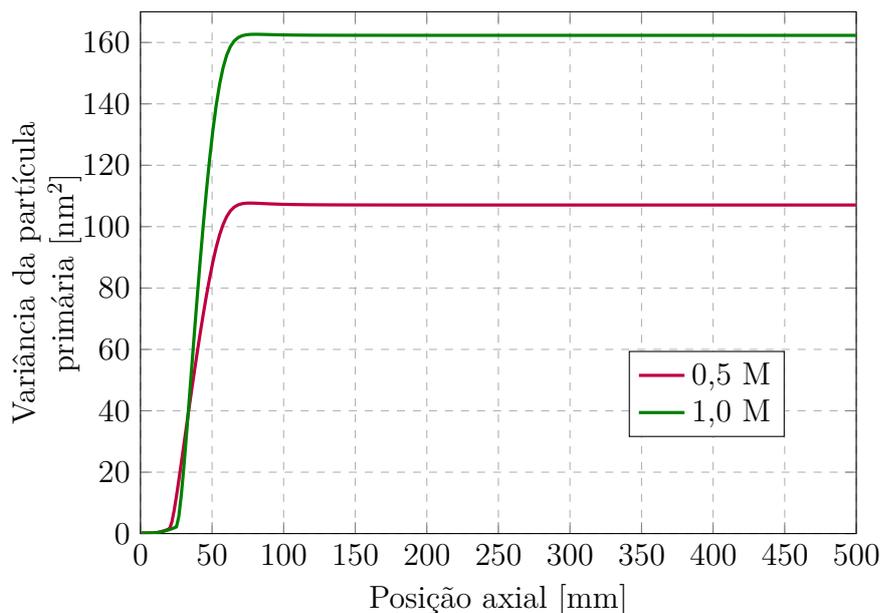


Figura 26 – Perfil da variância da partícula primária aproximado pela primeira ordem da série de Taylor para concentrações de 0,5 M e 1 M.

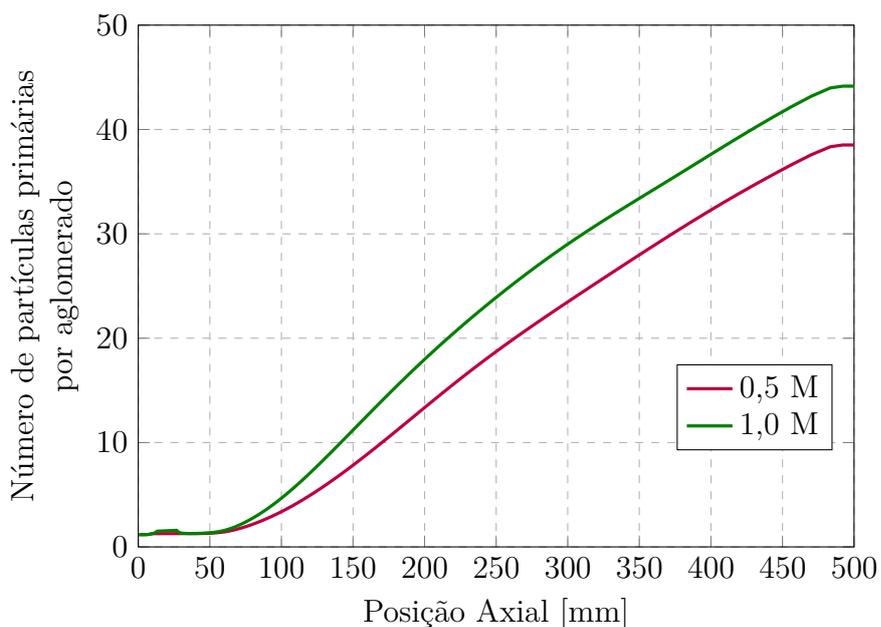


Figura 27 – Número de partículas primárias por aglomerado para concentrações de 0,5 M (roxa) e 1,0 M (verde).

0,5 M e dimensão fractal de 1,8. Para a solução das equações resultantes da aplicação do DQMOM na PBE, foram considerados apenas momentos puros com uma aproximação de quadratura de terceira ordem. Uma primeira análise que pode ser feita é quanto a distribuição do diâmetro primário das nanopartículas em diferentes alturas do reator.

Para obter a distribuição do diâmetro primário, é preciso primeiramente realizar a

reconstrução da NDF com base nos momentos obtidos pela solução das PBE. Teoricamente, uma reconstrução perfeita de qualquer função requer um número infinito de momentos, o que é impossível de ser obtido em soluções numéricas. Uma alternativa comumente utilizada é presumir o formato da NDF por uma distribuição conhecida, de forma a simplificar o ajuste da curva.

De acordo com Bianchi Neto (2017), uma boa forma aproximar a NDF no processo de FSP é por uma distribuição do tipo log-normal que, segundo o autor, é a mais adequada considerando os dados experimentais e em estudos na literatura. Assim, a reconstrução foi feita seguindo a metodologia apresentada na Seção 4.4, onde os perfis das distribuições das partículas primárias para diferentes alturas do reator podem ser vistos na Figura 28. As barras representam o histograma da distribuição obtida experimentalmente, com sua respectiva reconstrução (representada pelas linhas tracejadas) e as linhas contínuas laranjas representam os perfis obtidos pela reconstrução numérica da NDF baseada nos momentos calculados pelo modelo.

Ao se analisar a Figura 28, é possível notar que nos 100 primeiros milímetros do reator, há uma subestimação do método em relação aos dados experimentais, embora haja uma boa representação da distribuição. À medida que a posição axial aumenta, as curvas obtidas pelo método numérico começam a apresentar um certo deslocamento e distanciamento em relação aos dados experimentais, indicando que o modelo não apresenta uma representação tão boa quando os aglomerados já estão formados. Uma possível explicação para esse fato se deve à consideração feita na aglomeração de que todas as partículas que compõem um aglomerado possuem o mesmo tamanho. Essa consideração faz com que, à medida que monômeros vão se aglomerando, as partículas passam a ter o mesmo tamanho, o que resulta em pequenas variâncias, gerando pequenos picos da distribuição, o que pode não condizer com a realidade.

Uma outra análise que pode ser feita com base nos resultados obtidos é em relação ao número de partículas primárias por aglomerado, cuja expressão utilizada foi apresentada na Equação 5.5, que relaciona o volume dos aglomerados com o diâmetro da partícula primária. Os dados quantitativos podem ser vistos na Tabela 15. Para ambos os casos, também foi considerado o erro numérico, associado aos resultados obtidos experimentalmente para uma variável genérica  $\phi$ , calculado da forma:

$$Erro = \frac{100(\phi_{numérico} - \phi_{experimental})}{\phi_{experimental}} \quad (5.6)$$

Para uma melhor visualização dos dados, o perfil do número de partículas primárias por aglomerado obtido pelo DQMOM pode ser visto na Figura 29, juntamente com os dados experimentais.

Ao se analisar a Tabela 15, pode-se perceber que a estimativa do número de partículas

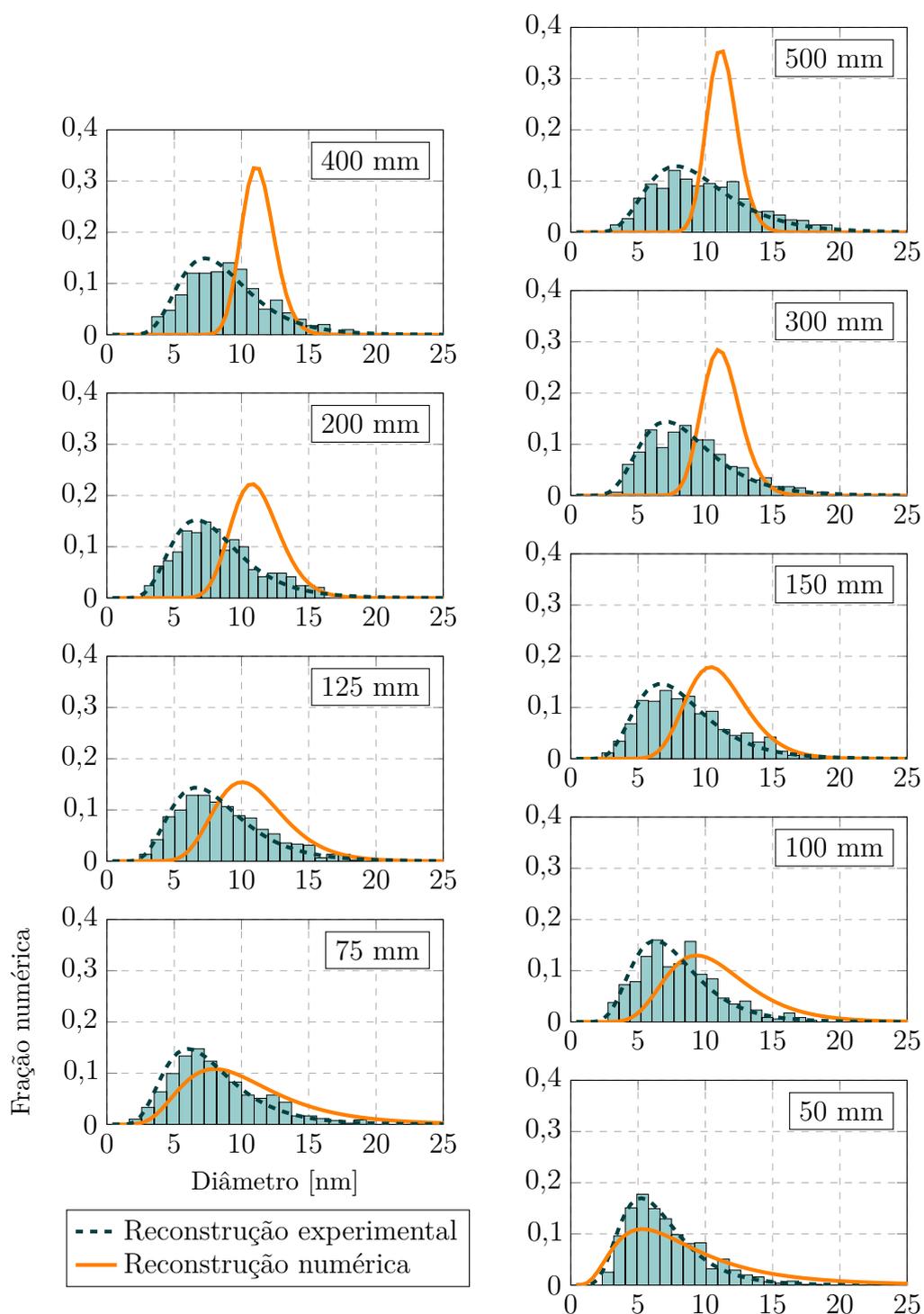


Figura 28 – Distribuições de diâmetros das partículas primárias experimentais (barras) e reconstruídas para o caso experimental (linha tracejada) e numérica (linha contínua).

Tabela 15 – Comparação entre o número de partículas primárias por aglomerado obtidos experimentalmente e por simulação numérica ao longo do reator.

Altura [mm]	Partículas Primárias por Aglomerado		
	Experimental	DQMOM	Erro [%]
500	31,06	37,201	19,77
400	35,15	31,557	-10,22
300	20,11	23,546	17,09
200	17,96	14,112	-21,42
150	16,60	8,647	-47,91
125	10,94	6,057	-44,63
100	8,702	3,811	-56,21
75	4,847	2,148	-55,69
50	4,289	1,374	-67,96

primárias por aglomerado não é muito eficiente nos primeiros 150 mm do reator, aonde se tem um erro de até 68 % em relação ao experimental. Entretanto, para as maiores alturas do reator, há uma melhor estimação pelo método, com um erro máximo próximo de 19,8 %. Vale ressaltar que, segundo Bianchi Neto (2017), existem erros associados a estimação dos dados obtidos experimentalmente.

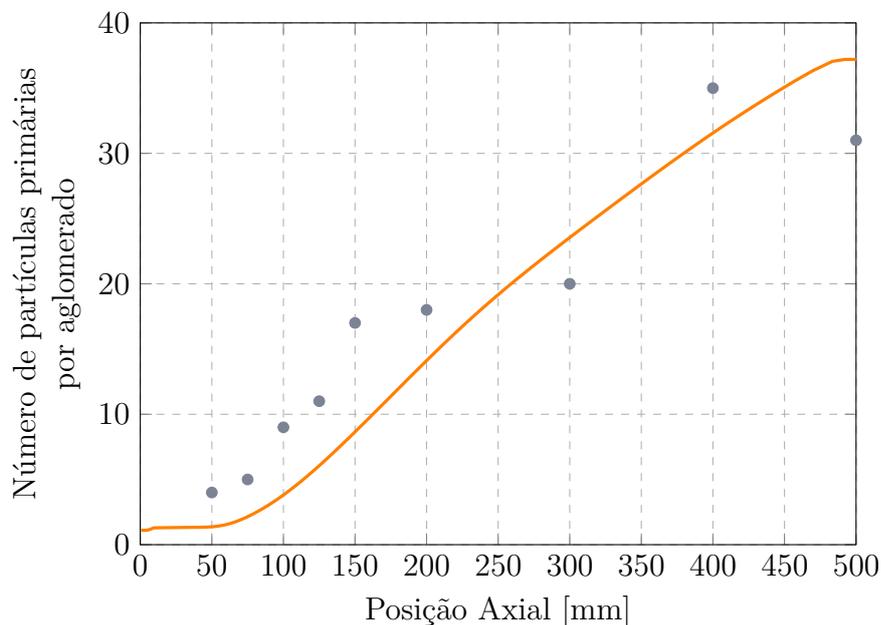


Figura 29 – Número de partículas primárias por aglomerado experimental (símbolo) e numérico (linha contínua).

Uma análise da Figura 29 permite perceber que, qualitativamente, o método e os modelos utilizados são capazes de representar o processo de FSP quanto ao número de partículas por aglomerado, onde a utilização de 3 pontos de quadratura se mostraram suficientes para descrever o perfil. Além disso, pode-se notar como a aglomeração de fato

está presente ao longo de todo o domínio do reator, haja vista que o número de partículas aumenta mesmo quando não há mais tanta influência das altas temperaturas (um dos parâmetro para esse fenômeno).

Uma análise final com os resultados experimentais diz respeito ao diâmetro da partícula primária e o desvio padrão obtido. Primeiramente, foram comparados os diâmetros médios da partícula na saída do reator resultante do DQMOM com os obtidos experimentalmente por meio do Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para os casos de concentração de 0,5 e 1 M, cujos valores são expostos na Tabela 16, juntamente com os erros obtidos pela Equação 5.6. De forma a facilitar a visualização dos dados, o perfil de concentração de 0,5 M também é mostrado na Figura 30, em que os valores experimentais são representados pelo símbolo e a aproximação por quadratura pela linha contínua laranja.

Tabela 16 – Diâmetros médios das partículas primárias finais experimentais e numéricas.

Experimentos	$d_{BET}$ [nm]	$d_{DQMOM}$ [nm]	Erro [%]
ZrPO 0,5 M (5-5)	11,30	10,33	-7,10
ZrPO 1,0 M (5-5)	13,75	12,72	-7,49

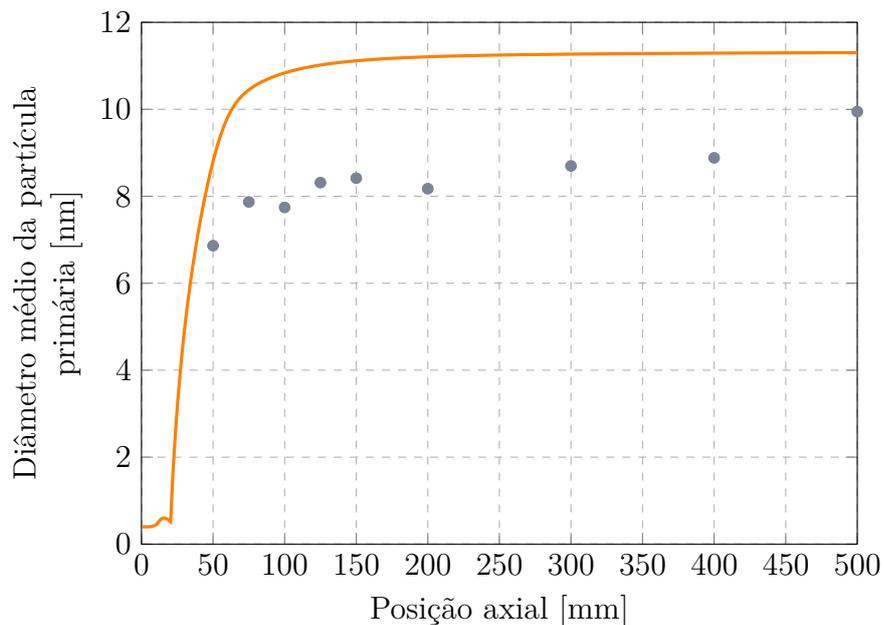


Figura 30 – Diâmetro médio da partícula primária experimental (símbolo) e numérico (linha) considerando 3 pontos de quadratura.

A partir da análise tanto da Tabela 16 quanto a Figura 30, é possível concluir que o DQMOM é capaz de prever de forma satisfatória o diâmetro médio da partícula primária, principalmente na saída do reator, em que se tem um erro máximo de 7,49% em relação aos dados experimentais.

Ainda em relação ao diâmetro da partícula primária, foi comparado o desvio padrão obtido pelo DQMOM com os experimentos feitos por Bianchi Neto (2017), onde seu perfil

pode ser visto na Figura 31, com os valores simulados representados pela linha contínua e os experimentais, pelo símbolo.

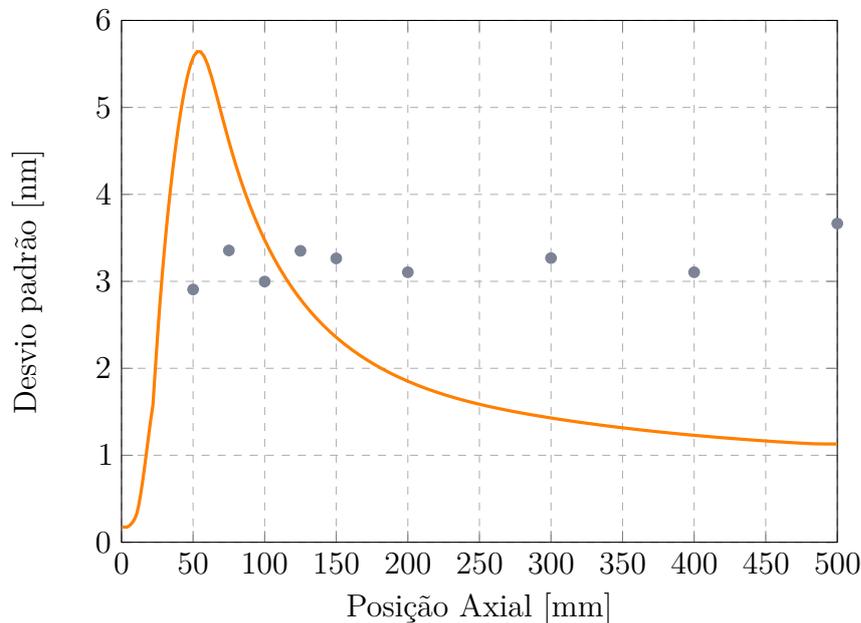


Figura 31 – Perfil do desvio padrão experimental (símbolo) e numérico (linha).

Analisando a Figura 31, pode-se notar que o perfil obtido numericamente tem um crescimento do desvio padrão até um pico máximo e depois decresce, uma vez que a distribuição vai se estreitando, fazendo com que o desvio padrão diminua consideravelmente, o que pode ser confirmado ao se olhar juntamente a Figura 28 nessas mesmas posições. Esse comportamento não é observado nos dados experimentais, uma vez que há um crescimento até um determinado valor que, aparentemente, é mantido ao longo de toda a posição axial.

O perfil numérico obtido pode indicar que a consideração feita no modelo de que todas as partículas dos aglomerados possuem o mesmo tamanho (como foi apresentado na Seção 4.2) pode não ser adequada, uma vez que a medida que os aglomerados vão se juntando, as partículas vão se homogeneizando, de forma que seu diâmetro médio não muda, mas seu desvio padrão diminui devido ao próprio processo de aglomeração. Ou seja, não deveriam haver grandes variações do desvio padrão após a região de maior influência da aglomeração e sinterização (o que ocorre até aproximadamente 200 mm).

Além dos argumentos apresentados, também foi constatado um indício de falha quanto a trabalhar com um modelo unidimensional, uma vez que o mesmo não é capaz de conservar a dispersão radial que pode ocorrer no processo FSP, sendo diretamente proporcional com o crescimento da posição axial do reator.

Para realizar uma síntese dos resultados obtidos para o diâmetro da partícula primária, a Tabela 17 trás a comparação da média e variância dessa variável resultantes do DQMOM

e dos dados experimentais obtido por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e os erros obtidos.

De forma geral, o DQMOM teve um desempenho satisfatório na estimativa dos momentos monovariados na altura final do reator, com erros de 13,63% e 10,12% para o momento de primeira e segunda ordem, respectivamente em relação aos dados experimentais. Sobre os desvios padrões, a Tabela 17 quantifica a diferença notada na Figura 31, confirmando a baixa capacidade de representação dessa variável pelo método, visto que os valores apresentaram um comportamento distinto do experimental, onde um erro de 73,53% foi obtido na altura final do reator.

Tabela 17 – Momentos monovariados de primeira e segunda ordem obtidos experimentalmente por MET e pelas simulações numéricas (DQMOM) e desvios padrões em diferentes alturas do reator.

Altura [mm]	$M_1$ [nm]			$M_2$ [nm <sup>2</sup> ]			Desvio padrão [nm]		
	MET	DQMOM	Erro [%]	MET	DQMOM	Erro [%]	MET	DQMOM	Erro [%]
<b>500</b>	9,95	11,30	13,57	117,10	128,99	10,12	4,27	1,13	-73,53
<b>400</b>	8,88	11,29	27,14	91,15	129,00	41,54	3,50	1,23	-64,84
<b>300</b>	8,70	11,27	29,54	86,80	129,01	48,64	3,34	1,43	-57,22
<b>200</b>	8,17	11,21	37,21	76,80	129,04	68,01	3,16	1,85	-41,40
<b>150</b>	8,42	11,11	31,95	82,95	129,10	55,64	3,48	2,36	-32,28
<b>125</b>	8,31	11,02	32,61	80,35	129,21	60,81	3,35	2,79	-16,61
<b>100</b>	7,74	10,85	40,18	68,94	129,52	87,88	3,00	3,47	15,91
<b>75</b>	7,87	10,45	32,78	74,70	130,39	74,54	3,57	4,61	28,97
<b>50</b>	6,86	8,80	28,28	58,44	108,51	85,69	3,36	5,57	65,46

## 6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Após a apresentação da base teórica, modelagem matemática e métodos numéricos considerados, bem como a exposição de toda metodologia empregada e os resultados obtidos, este capítulo aborda as principais conclusões tiradas, fazendo o fechamento com algumas sugestões que poderiam ser feitas em trabalhos futuros.

### 6.1 Conclusões

O foco principal do trabalho foi realizar o estudo da produção de nanopartículas de dióxido de zircônio em um processo de pirólise em *spray* flamejante, principalmente no que diz respeito a polidispersividade dessas nanopartículas. Esse estudo foi pautado na utilização no DQMOM para a resolver a PBE bivariada responsável por representar o comportamento e fenômenos envolvidos no processo. De forma a analisar outras abordagens para a implementação desse método, foi proposta a simulação desacoplada dos escoamentos gás-líquido e da fase sólida, de tal forma que a primeira foi feita em uma abordagem bidimensional e a segunda, unidimensional. Assim, ao longo de todo o desenvolvimento do trabalho, principalmente no que diz respeito a discussão dos resultados obtidos, algumas conclusões foram feitas, sendo elas:

- A modelagem na qual o trabalho foi pautado se mostrou satisfatória, porém ainda podendo ser aprimorada no que diz respeito aos fenômenos envolvidos (principalmente a nucleação) e as considerações feitas para o cálculo do diâmetro da partícula primária, em que foi considerado que todas as partículas que compõem um aglomerado possuem o mesmo tamanho;
- A perda de carga no bico atomizador possui uma influência significativa na morfologia do *spray* para o escoamento gás-líquido, principalmente devido a diferença da distribuição inicial das gotas, fazendo com que a evaporação das mesmas ocorram em diferentes regiões. O melhor caso para as simulações foram de encontro o que esperado experimentalmente e corresponde a perda de carga de 1,5 bar;
- A concentração de precursor utilizada altera o perfil da taxa de formação de dióxido de zircônio e de fração volumétrica em que, para a concentração de 1 M, um maior perfil é observado quando comparado a concentração de 0,5 M. Além disso, uma maior estabilidade na chama foi observada para a menor concentração. Em relação à produção de nanopartículas, foi observado que mais partículas primárias por

aglomerado, maiores diâmetros dessas partículas e de aglomerados foram obtidas para a maior concentração de precursor, como era esperado;

- A realização de estudos de caso se mostraram fundamentais para um melhor entendimento do processo FSP e seus principais parâmetros de influência;
- O balanço populacional é capaz de representar bem o processo de pirólise em *spray* flamejante, juntamente com seus principais fenômenos envolvidos. As considerações a cerca dos seus termos fontes e condições também se mostraram satisfatórias para o resolver o problema proposto. Além disso, o método dos momentos é capaz de resolver bem a equação de balanço populacional, embora alguns dos parâmetros não serem muito bem estimados, devido ao número limitados de pontos de quadratura que se pode utilizar;
- Os principais fenômenos que estão relacionados com o processo de FSP puderam ser estudados mais profundamente por meio da abordagem unidimensional, onde pôde ser comprovado numericamente alguns questionamentos que foram levantados antes da realização do trabalho. Em relação a aglomeração, foi possível constatar que a mesma é um fenômeno que ocorre ao longo de todo o domínio numérico, uma vez que sempre haverão partículas disponíveis para aglomerar. Por outro lado, a sinterização, assim como a nucleação, é um fenômeno que ocorre apenas no início do reator, o que era esperado, haja vista que esse fenômeno requer altas temperaturas para que o processo ocorra;
- A utilização da ordem de aproximação da quadratura para o DQMOM igual a 1 é insuficiente para solucionar a PBE de uma forma satisfatória, em que diferenças de até 30 % foram obtidas para o diâmetro médio da partícula primária em relação a segunda ordem de quadratura, que teve uma diferença de 9,4 % para a terceira ordem, em relação a mesma variável. A diminuição significativa da diferença entre as soluções com o aumento das ordens de quadratura indica a convergência do método para a solucionar os modelos, de forma que a terceira ordem se mostrou suficiente para solucionar a PBE;
- O parâmetro  $D_f$ , que se refere a dimensão fractal e está presente no termo fonte da aglomeração, possui um influência significativa no que diz respeito ao diâmetro dos aglomerados e no número de partículas primárias por aglomerado. Para  $D_f=1$ , foi obtido um perfil destoante dos demais, que apresentaram um comportamento semelhante, apesar da diferença de valores. O valor mais apropriado para a representação do processo corresponde a 1,8, sendo o mais próximo de dados experimentais;
- A utilização do momento misto de ordem (3,1) apresentou uma diferença significativa nos perfis dos momentos bivariados em relação aos momentos puros (cerca de 30 %).

Apesar disso, essa diferença não foi transmitida para o diâmetro médio da partícula primária, em que uma diferença de apenas 0,21 % foi observada na saída do reator, indicando a pouca influência desse parâmetro na variável de interesse, ou mesmo que a ordem do momento escolhida não foi adequada para que maiores diferenças fossem observadas e;

- O método escolhido para a solução da PBE foi capaz de estimar de forma satisfatória o crescimento das nanopartículas do processo considerado, em que se obteve um erro de 7 % em relação aos dados experimentais. Apesar disso, a reconstrução da distribuição de diâmetros das partículas primárias apresentou problemas especialmente com a variância, em que um deslocamento e picos maiores foram observados em relação aos dados experimentais.

## 6.2 Propostas para trabalhos futuros

A pesquisa desenvolvida ao longo deste trabalho se mostrou bastante promissora, de forma que, apesar dos resultados obtidos serem satisfatórios, alguns questionamentos foram levantados em relação aos modelos e métodos empregados. Portanto, de forma a direcionar a continuidade do trabalho para que melhores resultados possam ser obtidos, tem-se como sugestões:

- Realizar uma análise de sensibilidade dos modelos e parâmetros utilizados;
- Utilização de maiores ordens de aproximação de quadratura no DQMOM para avaliar a influência das mesmas sobre os resultados obtidos;
- Estudo de outras técnicas de reconstrução da função de distribuição de diâmetros das partículas primárias;
- Investigação de modelos mais complexos para os fenômenos presentes no processo, principalmente para a nucleação;
- Análises mais críticas em relação a alguns parâmetros dos modelos, principalmente nos que dizem respeito a aglomeração;
- Estudo mais detalhado dos métodos dos momentos, de forma a avaliar a implementação de outras formas de fechamento do mesmo e;
- Realizar a implementação de um código bidimensional para solução de uma PBE bivariada pelo DQMOM, para que seja considerada a dispersão radial e avaliar a influência da mesma nos resultados.

# REFERÊNCIAS

- ALAGARASI, A. Introduction to nanomaterials. *National Center for Environmental Research*, 2011.
- ANDERSEN, J.; RASMUSSEN, C. L.; GISELSSON, T.; GLARBORG, P. Global combustion mechanisms for use in CFD modeling under oxy-fuel conditions. *Energy and Fuels*, v. 23, p. 1379–1389, 2009.
- BAMWENDA, G. R.; TSUBOTA, S.; NAKAMURA, T.; HARUTA, M. The influence of the preparation methods on the catalytic activity of platinum and gold supported on tio 2 for co oxidation. *Catalysis Letters*, Springer, v. 44, n. 1, p. 83–87, 1997.
- Bianchi Neto, P. *Análise numérica do crescimento de nanopartículas em um reator de pirólise em spray flamejante usando balanço populacional bivariado*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Regional de Blumenau, 2017.
- Bianchi Neto, P.; BUSS, L.; MEIERHOFER, F.; MEIER, H. F.; FRITSCHING, U.; NORILER, D. Combustion kinetic analysis of flame spray pyrolysis process. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, Elsevier, v. 129, p. 17–27, 2018.
- BICKMORE, C. R.; WALDNER, K. F.; BARANWAL, R.; HINKLIN, T.; TREADWELL, D. R.; LAINE, R. M. Ultrafine titania by flame spray pyrolysis of a titanatrane complex. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 18, n. 4, p. 287–297, 1998.
- BICKMORE, C. R.; WALDNER, K. F.; TREADWELL, D. R.; LAINE, R. M. Ultrafine spinel powders by flame spray pyrolysis of a magnesium aluminum double alkoxide. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 79, n. 5, p. 1419–1423, 1996.
- CAI, X.; CHEN, J.; LIU, M.; JI, Y.; AN, S. Numerical studies on dynamic characteristics of oil-water separation in loop flotation column using a population balance model. *Separation and Purification Technology*, Elsevier, v. 176, p. 134–144, 2017.
- CHEN, C.; GUAN, X.; REN, Y.; YANG, N.; LI, J.; KUNKELMANN, C.; SCHREINER, E.; HOLTZE, C.; MÜLHEIMS, K.; SACHWEH, B. Mesoscale modeling of emulsification in rotor-stator devices: Part i: A population balance model based on emms concept. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 193, p. 171–183, 2019.
- COLOMBAN, P. The use of metal nanoparticles to produce yellow, red and iridescent colour, from bronze age to present times in lustre pottery and glass: solid state chemistry, spectroscopy and nanostructure. In: TRANS TECH PUBL. *Journal of Nano Research*. [S.l.], 2009. v. 8, p. 109–132.
- CONSTANTINO, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE Journal*, v. 40, n. 10, p. 1697–1710, 1994.
- DALE, A. L.; LOWRY, G. V.; CASMAN, E. A. Accurate and fast numerical algorithms for tracking particle size distributions during nanoparticle aggregation and dissolution. *Environmental Science: Nano*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 1, p. 89–104, 2017.

- DEBECKER, D. P.; STOYANOVA, M.; RODEMERCK, U.; GAIGNEAUX, E. M. Preparation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  metathesis catalysts via wet impregnation with different  $\text{Co}$  precursors. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Elsevier, v. 340, n. 1, p. 65–76, 2011.
- DUBEY, R.; BHADRAIAH, K.; RAGHAVAN, V. On the estimation and validation of global single-step kinetics parameters of ethanol-air oxidation using diffusion flame extinction data. *Combustion Science and Technology*, v. 183, n. 1, p. 43–50, 2010.
- FAETH, G.; HSIANG, L.-P.; WU, P.-K. Structure and breakup properties of sprays. *International Journal of Multiphase Flow*, Elsevier, v. 21, p. 99–127, 1995.
- FLUENT, A. *Fluent 14.0 Theory Guide*. [S.l.]: ANSYS Inc, 2011.
- FOX, R. Bivariate direct quadrature method of moments for coagulation and sintering of particle populations. *Journal of Aerosol Science*, Elsevier, v. 37, n. 11, p. 1562–1580, 2006.
- FURB. *Relatório final de atividades (Bragecrim) - Projeto ManuNanoDep*. Blumenau, 2017.
- GORDON, R. G. Error bounds in equilibrium statistical mechanics. *Journal of Mathematical Physics*, AIP, v. 9, n. 5, p. 655–663, 1968.
- GRÖHN, A. J.; PRATSINIS, S. E.; WEGNER, K. Fluid-particle dynamics during combustion spray aerosol synthesis of  $\text{ZrO}_2$ . *Chemical Engineering Journal*, Elsevier B.V., v. 191, p. 491–502, 2012.
- GROSSMANN, H.; GRIEB, T.; MEIERHOFER, F.; HODAPP, M.; NORILER, D.; GRÖHN, A.; MEIER, H.; FRITSCHING, U.; WEGNER, K.; MÄDLER, L. Nanoscale mixing during double-flame spray synthesis of heterostructured nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 17, n. 4, p. 174, 2015.
- HABIBA, K.; MAKAROV, V. I.; WEINER, B. R.; MORELL, G. Fabrication of nanomaterials by pulsed laser synthesis. *Manufacturing Nanostructures, One Central Press, Manchester, UK*, 2014.
- HØJ, M.; PHAM, D. K.; BRORSON, M.; MÄDLER, L.; JENSEN, A. D.; GRUNWALDT, J.-D. Two-nozzle flame spray pyrolysis (fsp) synthesis of  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrotreating catalysts. *Catalysis Letters*, Springer, v. 143, n. 5, p. 386–394, 2013.
- HULBURT, H. M.; KATZ, S. Some problems in particle technology: A statistical mechanical formulation. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 19, n. 8, p. 555–574, 1964.
- JEONG, J. I.; CHOI, M. Analysis of non-spherical polydisperse particle growth in a two-dimensional tubular reactor. *Journal of Aerosol Science*, Elsevier, v. 34, n. 6, p. 713–732, 2003.
- JOHANNESSEN, T.; PRATSINIS, S. E.; LIVBJERG, H. Computational fluid-particle dynamics for the flame synthesis of alumina particles. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 55, n. 1, p. 177–191, 2000.
- JONES, W. P.; LINDSTEDT, R. P. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion. *Combustion and Flame*, v. 73, n. 3, p. 233–249, 1988.

- KAMMLER, H. K.; MÄDLER, L.; PRATSINIS, S. E. Flame synthesis of nanoparticles. *Chemical engineering & technology*, Wiley Online Library, v. 24, n. 6, p. 583–596, 2001.
- KARTHIKEYAN, J.; BERNDT, C.; TIKKANEN, J.; WANG, J.; KING, A.; HERMAN, H. Nanomaterial powders and deposits prepared by flame spray processing of liquid precursors. *Nanostructured Materials*, Elsevier, v. 8, n. 1, p. 61–74, 1997.
- KELESIDIS, G. A.; GOUDELI, E.; PRATSINIS, S. E. Flame synthesis of functional nanostructured materials and devices: Surface growth and aggregation. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier, v. 36, n. 1, p. 29–50, 2017.
- KILIAN, A.; MORSE, T. A novel aerosol combustion process for the high rate formation of nanoscale oxide particles. *Aerosol Science & Technology*, Taylor & Francis, v. 34, n. 2, p. 227–235, 2001.
- KIM, I.; SCHILLER, D. N.; SIRIGNANO, W. A. Axisymmetric flame spread across propanol pools in normal and zero gravities. *Combustion Science and Technology*, v. 139, n. 1, p. 249–275, 1998.
- KODAS, T. T. T.; HAMPDEN-SMITH, M. J. *Aerosol processing of materials*. [S.l.]: Wiley-Vch, 1999.
- KRUIS, F. E.; KUSTERS, K. A.; PRATSINIS, S. E.; SCARLETT, B. A simple model for the evolution of the characteristics of aggregate particles undergoing coagulation and sintering. *Aerosol Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 19, n. 4, p. 514–526, 1993.
- LAURENZI, I. J.; BARTELS, J. D.; DIAMOND, S. L. A general algorithm for exact simulation of multicomponent aggregation processes. *Journal of Computational Physics*, Elsevier, v. 177, n. 2, p. 418–449, 2002.
- LEE, B.; OH, S.; CHOI, M. Simulation of growth of nonspherical silica nanoparticles in a premixed flat flame. *Aerosol Science & Technology*, Taylor & Francis, v. 35, n. 6, p. 978–989, 2001.
- LI, D.; TEOH, W. Y.; WOODWARD, R. C.; CASHION, J. D.; SELOMULYA, C.; AMAL, R. Evolution of morphology and magnetic properties in silica/maghemite nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 113, n. 28, p. 12040–12047, 2009.
- LI, W.-C.; COMOTTI, M.; SCHÜTH, F. Highly reproducible syntheses of active au/tio<sub>2</sub> catalysts for co oxidation by deposition–precipitation or impregnation. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 237, n. 1, p. 190–196, 2006.
- LINÉ, A.; FRANCES, C. Discussion on dqmom to solve a bivariate population balance equation applied to a grinding process. *Powder technology*, Elsevier, v. 295, p. 234–244, 2016.
- MÄDLER, L.; KAMMLER, H.; MUELLER, R.; PRATSINIS, S. Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. *Journal of Aerosol Science*, Elsevier, v. 33, n. 2, p. 369–389, 2002.
- MAGNUSSEN, B. F.; HJERTAGER, B. On the structure of turbulence and a generalized eddy dissipation concept for chemical reaction in turbulent flow. In: *19th AIAA aerospace meeting, St. Louis, USA*. [S.l.: s.n.], 1981. v. 198, n. 1.

- MAGNUSSEN, B. F.; HJERTAGER, B. H. On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion. In: ELSEVIER. *Symposium (international) on Combustion*. [S.l.], 1977. v. 16, n. 1, p. 719–729.
- MALISKA, C. R. Transferência de calor e mecânica dos fluidos. *Computacional*. Editora LTC, Rio de Janeiro, 1995.
- MANDELBROT, B. B. *The fractal geometry of nature*. [S.l.]: WH freeman New York, 1983. v. 173.
- MARCHAL, P.; DAVID, R.; KLEIN, J.; VILLERMAUX, J. Crystallization and precipitation engineering—i. an efficient method for solving population balance in crystallization with agglomeration. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 43, n. 1, p. 59–67, 1988.
- MARCHISIO, D. L.; FOX, R. O. Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments. *Journal of Aerosol Science*, Elsevier, v. 36, n. 1, p. 43–73, 2005.
- MARCHISIO, D. L.; FOX, R. O. *Computational models for polydisperse particulate and multiphase systems*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2013.
- MAZZEI, L.; MARCHISIO, D. L.; LETTIERI, P. Direct quadrature method of moments for the mixing of inert polydisperse fluidized powders and the role of numerical diffusion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 49, n. 11, p. 5141–5152, 2009.
- MCCOY, B. J.; MADRAS, G. Analytical solution for a population balance equation with aggregation and fragmentation. *Chemical Engineering Science*, Pergamon, v. 58, n. 13, p. 3049–3051, 2003.
- MCGRAW, R. Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. *Aerosol Science and Technology*, Taylor & Francis, v. 27, n. 2, p. 255–265, 1997.
- MEHTA, M.; RAMAN, V.; FOX, R. O. On the role of gas-phase and surface chemistry in the production of titania nanoparticles in turbulent flames. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 104, p. 1003–1018, 2013.
- MOODY, E. G.; COLLINS, L. R. Effect of mixing on the nucleation and growth of titania particles. *Aerosol Science & Technology*, Taylor & Francis, v. 37, n. 5, p. 403–424, 2003.
- MORSI, S.; ALEXANDER, A. An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems. *Journal of Fluid Mechanics*, Cambridge University Press, v. 55, n. 2, p. 193–208, 1972.
- MUELLER, R.; MÄDLER, L.; PRATSINIS, S. E. Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 58, n. 10, p. 1969–1976, 2003.
- NORILER, D.; HODAPP, M. J.; DECKER, R. K.; MEIER, H. F.; MEIERHOFER, F.; FRITSCHING, U. Numerical simulation of flame spray pyrolysis process for nanoparticle productions: Effects of 2d and 3d approaches. In: AMERICAN SOCIETY OF MECHANICAL ENGINEERS. *ASME 2014 4th Joint US-European Fluids*

*Engineering Division Summer Meeting collocated with the ASME 2014 12th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels*. [S.l.], 2014. p. V01AT03A021–V01AT03A021.

NORILER, D.; ROSEBROCK, C.; MADLER, L.; MEIER, H.; FRITSCHING, U. Influence of atomization and spray parameters on the flame spray process for nanoparticle production. *Atomization and Sprays*, Begel House Inc., v. 24, n. 6, 2014.

PARK, S. H.; KIM, H. J.; SUH, H. K.; LEE, C. S. Experimental and numerical analysis of spray-atomization characteristics of biodiesel fuel in various fuel and ambient temperatures conditions. *International journal of heat and fluid flow*, Elsevier, v. 30, n. 5, p. 960–970, 2009.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The properties of gases and liquids*. 5. ed. [S.l.]: McGraw-Hill Education, 2001. 707 p.

RAMKRISHNA, D. *Population balances: Theory and applications to particulate systems in engineering*. [S.l.]: Academic press, 2000.

RANZ, W.; MARSHALL, W. *et al.* Evaporation from drops. *Chem. Eng. Prog*, v. 48, n. 3, p. 141–146, 1952.

RITTNER, M. N.; ABRAHAM, T. Nanostructured materials: An overview and commercial analysis. *JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, Springer, v. 50, n. 1, p. 37–38, 1998.

ROSNER, D. E.; PYYKÖNEN, J. J. Bivariate moment simulation of coagulating and sintering nanoparticles in flames. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 48, n. 3, p. 476–491, 2002.

ROTH, P. Particle synthesis in flames. *Proceedings of the combustion institute*, Elsevier, v. 31, n. 2, p. 1773–1788, 2007.

SCHIMMOELLER, B.; SCHULZ, H.; RITTER, A.; REITZMANN, A.; KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B.; BAIKER, A.; PRATSINIS, S. E. Structure of flame-made vanadia/titania and catalytic behavior in the partial oxidation of o-xylene. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 256, n. 1, p. 74–83, 2008.

SIEGEL, R.; HOWELL, J. R. Thermal radiation heat transfer, hemisphere pub. *Corp Wash DC*, 1992.

SKENDEROVIĆ, I.; KOTALCZYK, G.; KRUIS, F. Dual population balance monte carlo simulation of particle synthesis by flame spray pyrolysis. *Processes*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 6, n. 12, p. 253, 2018.

STARK, W. J.; MACIEJEWSKI, M.; MÄDLER, L.; PRATSINIS, S. E.; BAIKER, A. Flame-made nanocrystalline ceria/zirconia: structural properties and dynamic oxygen exchange capacity. *Journal of Catalysis*, Elsevier, v. 220, n. 1, p. 35–43, 2003.

TANI, T.; TAKATORI, K.; PRATSINIS, S. E. Dynamics of hollow and solid alumina particle formation in spray flames. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 87, n. 3, p. 523–525, 2004.

- TEOH, W. Y.; AMAL, R.; MÄDLER, L. Flame spray pyrolysis: an enabling technology for nanoparticles design and fabrication. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 8, p. 1324–1347, 2010.
- TORABMOSTAEDI, H.; ZHANG, T. Computational study of the effect of processing parameters on the formation and growth of zro 2 nanoparticles in fsp process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Elsevier, v. 78, p. 1–10, 2014.
- TORABMOSTAEDI, H.; ZHANG, T. Effect of nozzle geometry and processing parameters on the formation of nanoparticles using fsp. *Chemical Engineering Research and Design*, Elsevier, v. 92, n. 11, p. 2470–2478, 2014.
- TORABMOSTAEDI, H.; ZHANG, T. Numerical simulation of tio2 nanoparticle synthesis by flame spray pyrolysis. *Powder Technology*, Elsevier, v. 329, p. 426–433, 2018.
- TORABMOSTAEDI, H.; ZHANG, T.; FOOT, P.; DEMBELE, S.; FERNANDEZ, C. Process control for the synthesis of zro 2 nanoparticles using fsp at high production rate. *Powder technology*, Elsevier, v. 246, p. 419–433, 2013.
- WEGNER, K.; PRATSINIS, S. E. Gas-phase synthesis of nanoparticles: scale-up and design of flame reactors. *Powder technology*, Elsevier, v. 150, n. 2, p. 117–122, 2005.
- WRIGHT, D. L.; MCGRAW, R.; ROSNER, D. E. Bivariate extension of the quadrature method of moments for modeling simultaneous coagulation and sintering of particle populations. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 236, n. 2, p. 242–251, 2001.
- XIE, L.; LIU, Q.; LUO, Z.-H. A multiscale cfd-pbm coupled model for the kinetics and liquid–liquid dispersion behavior in a suspension polymerization stirred tank. *Chemical Engineering Research and Design*, Elsevier, v. 130, p. 1–17, 2018.
- XU, Z.; ZHAO, H.; ZHAO, H. Cfd-population balance monte carlo simulation and numerical optimization for flame synthesis of tio2 nanoparticles. *Proceedings of the Combustion Institute*, Elsevier, v. 36, n. 1, p. 1099–1108, 2017.
- YANG, G.; GUO, K.; WANG, T. Numerical simulation of the bubble column at elevated pressure with a cfd-pbm coupled model. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 170, p. 251–262, 2017.
- YEOH, G. H.; TU, J. *Computational techniques for multiphase flows*. [S.l.]: Elsevier, 2009.
- ZHAN, S.; WANG, Z.; YANG, J.; ZHAO, R.; LI, C.; WANG, J.; ZHOU, J. 3d numerical simulations of gas–liquid two-phase flows in aluminum electrolysis cells with the coupled model of computational fluid dynamics–population balance model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 56, n. 30, p. 8649–8662, 2017.
- ZHENG, D.; LI, J.; JIN, Y.; ZOU, D.; ZHU, X. Coupling of cfd with pbm for growth behavior of potassium sulphate in spray fluidized-bed crystallizer. *Powder technology*, Elsevier, v. 314, p. 427–441, 2017.
- ZHENG, D.; ZOU, W.; PENG, C.; FU, Y.; YAN, J.; ZHANG, F. Cfd-pbm coupled simulation of liquid-liquid dispersions in spray fluidized bed extractor: Comparison of three numerical methods. *International Journal of Chemical Engineering*, Hindawi, v. 2019, 2019.

ZHIFU, Z.; GUOXIANG, W.; BIN, C.; LIEJIN, G.; YUESHE, W. Evaluation of evaporation models for single moving droplet with a high evaporation rate. *Powder technology*, Elsevier, v. 240, p. 95–102, 2013.

ZUCCA, A.; MARCHISIO, D. L.; BARRESI, A. A.; FOX, R. O. Implementation of the population balance equation in cfd codes for modelling soot formation in turbulent flames. *Chemical Engineering Science*, Elsevier, v. 61, n. 1, p. 87–95, 2006.

ZUCCA, A.; MARCHISIO, D. L.; VANNI, M.; BARRESI, A. A. Validation of bivariate dqmom for nanoparticle processes simulation. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 53, n. 4, p. 918–931, 2007.

# APÊNDICE A – CÓDIGOS OCTAVE

## A.1 Arquivo principal

O arquivo apresentado abaixo contém o código principal, onde os parâmetros numéricos e do DQMOM são definidos, juntamente com os valores das condições de contorno e o desencadeamento dos códigos auxiliares para a solução do modelo. Vale destacar que o valor do parâmetro de relaxação do termo fonte da aglomeração (*Beta\_Relax*) pode ser alterado de acordo com o número de pontos de quadratura escolhido, se fazendo necessário prosseguir com etapas consecutivas até que esse valor seja 1.

```
1 close all; clear all; clc
2 warning off;
3
4 % Variáveis globais
5 global N_dqmom a0 v0 delta T rho P maxV_nuc minV_nuc maxA_nuc minA_nuc Nvar
6     Nuc Agl mesh Rox_M Na k l Beta_Relax_Nuc Beta_Relax distN
7
8 % Dados numéricos
9 np=50; % Número de pontos da malha
10 L=0.490; % Comprimento da malha
11 dx=L/np; % Espaçamento da malha
12 scheme=1; % Esquema de interpolação: 1->Upwind; 2->Central
13 iter=1; % Inicialização do número de iterações
14 erro=1; % Inicialização do erro
15 tol=1e-10; % Tolerância mínima
16 eqType='st'; % 'rs' para forma residual; 'st' para forma padrão
17 relaxType='Patankar'; % Relaxação: 'Patankar'->Padrão; 'EoFactor'->Modificada.
18 URF=0.1; % Fator de relaxação implícita
19 falseT=false; % Falso transiente: true->verdadeiro; false->falso
20 delta=1E-6; % Delta para a derivada numérica
21
22 % Parametros DQMOM
23 N_dqmom=3; % Número de pontos de quadratura
24 maxV_nuc=2; minV_nuc=0; % Volume máximo e mínimo na nucleação
25 maxA_nuc=2; minA_nuc=0; % Área máximo e mínimo na nucleação
26 Nvar=3; % Número de variáveis (número, volume e área)
27 Nequation=Nvar*N_dqmom; % Número total de equações
28 betaNuc=2.5e-2;
29
30 % Leitura do data Fluent
31 Datas
32
```

```

33 % Geração da malha
34 mesh=malha1Dgeo(L,np,1.02645,0.001,'qfixo',[data_x data_raio]);
35
36 % Especificar valores da condição de contorno
37 for i=1:N_dqmom
38     % Contorno 1
39     mesh.ibound(1).value(i)=0;           % Variavel 1
40     mesh.ibound(1).value(N_dqmom+i)=0;   % Variavel 2
41     mesh.ibound(1).value(2*N_dqmom+i)=0; % Variavel 3
42
43     % Contorno 2
44     mesh.ibound(2).value(i)=0;           % Variavel 1
45     mesh.ibound(2).value(N_dqmom+i)=0;   % Variavel 2
46     mesh.ibound(2).value(2*N_dqmom+i)=0; % Variavel 3
47 endfor
48
49 % Inicialização das variáveis
50 Initialization
51
52 % Definição dos parâmetros
53 parameters
54
55 for i=1:mesh.Nelements
56     posE(i,:)=mesh.element(i).Centroid;
57 endfor
58
59 % Especificação dos fenômenos considerados
60 Nuc=1;
61 Agl=1;
62 Sint=1;
63
64 Beta_Relax=1.0;           % Relaxação do termo fonte da aglomeração
65 Beta_Relax_Nuc=betaNuc/Beta_Relax;
66 itermax=3000;
67 erro=1;
68 URF=0.075;
69
70 % Incício do looping
71 iterstep=1;
72 while(iterstep <= itermax && max(erro) > tol)
73     iequation=0;
74     Adjustment
75     for ivar=1:Nvar
76         for idqmom=1:N_dqmom
77             iequation=iequation + 1;
78             solveEquation
79             res(iter,iequation)=residuoS;

```

```

80     resMax(iter ,iequation)=maxRScale;
81     erro(iequation)=maxRScale;
82     endfor
83 endfor
84 iter=iter+1;
85 iterstep=iterstep+1;
86 plotResiduos(resMax,1);
87 figure(2)
88 subplot(2,2,1)
89 plotFigures(posE,var,'W');
90 subplot(2,2,2)
91 plotFigures(posE,var,'V');
92 subplot(2,2,3)
93 plotFigures(posE,var,'A');
94 subplot(2,2,4)
95 m10=sum(w.*v,2); m01=sum(w.*a,2);
96 plot(posE(:,1),6*m10./m01,'linewidth',2);
97 endwhile
98
99
100
101
102 % Cálculo dos momentos
103 m00=sum(w,2);
104 m10=sum(w.*v,2)./m00;
105 m01=sum(w.*a,2)./m00;
106 m11=sum(w.*v.*a,2)./m00;
107 m02=sum(w.*a.*a,2)./m00;
108
109 % Cálculo dos diâmetros médios
110 Dmediofirst=6*m10./m01;
111 Dmediosecond=Dmediofirst.*(1-(m11./(m10.*m01))+(m02./(m01.*m01)));
112 Dag1=(6*m10/pi).^(1/3);
113 np=m10./((pi*Dmediosecond.^3)/6);
114 figure(3)
115 plot(posE(:,1),Dmediofirst,'linewidth',2,...
116      posE(:,1),Dmediosecond,'linewidth',2,...
117      posE(:,1),Dag1,'linewidth',2);
118 legend('D1','D2','Da')

```

## A.2 Inicialização do problema

O arquivo apresenta a inicialização das variáveis do modelo, ou seja, o peso e as abscissas, no elementos cetrals e nas fronteiras da malha.

```

1 % Inicialização dos pesos e abscissas

```

```

2
3 % Inicializar variável
4 var=ones (mesh.Nelements , Nequation ) ;
5 var_b=ones (mesh.Nfaces-mesh.Nifaces , Nequation ) ;
6
7 % Inicializar Fronteiras
8 for iequation=1:Nequation
9     phi=var (: , iequation ) ;
10    updateBoundary
11    var_b (: , iequation )=phi_b ;
12 endfor
13
14 clear phi , phi_b ;

```

### A.3 Parâmetros globais

Os parâmetros iniciais que são requeridos nos modelos e nos termos fontes de cada fenômeno são apresentados abaixo. Alguns desses parâmetros são interpolações dos perfis obtidos pela simulação feita em CFD. No código também são apresentados os momentos iniciais (calculados com base na hipótese de que a distribuição inicial das variáveis é uniforme) e o cálculo dos pesos e abscissas iniciais, que são obtidos por meio do algoritmo Produto-Diferença, que será apresentado mais adiante.

```

1 % Constantes
2
3 Na=6.0221415E26 ; % Número de Avogadro
4 sct_p=0.85 ; % Número de Schmidt turbulento da partícula;
5 eps=1.0e-8 ; % Menor valor permitido
6 winit=zero_num ;
7
8 % Propriedades dos materiais
9 Mox=123.22 ; % Massa molecular de óxido (kg/kmol)
10
11 % Tamanho molecular de ZrO2 por peso molecular
12 v0=3.6008E-29 ; % Volume de um núcleos (m3)
13 a0=5.2734E-19 ; % Área superficial de um núcleos (m2)
14 d0=4.097e-10 ;
15
16 % Cálculo de k,l e definição da condição inicial
17 aux=0 ;
18 k=l=zeros (1 , 3*N_dqmom ) ;
19 for i=1:2*N_dqmom
20     k (1 , i )=aux ;
21     aux=aux+1 ;
22 endfor
23

```

```

24 aux=0;
25 for i=2*N_dqmom:3*N_dqmom
26     l(1,i)=aux;
27     aux=aux+1;
28 endfor
29
30 % Cálculo dos momentos
31 w=ones(1,N_dqmom);
32 for i=1:2*N_dqmom
33     m(i)=1/i;
34 endfor
35
36 % Cálculo dos pesos e abscissas iniciais
37 [w,xi]=Product Difference(m,N_dqmom);
38 distN=xi;
39
40 for i=1:N_dqmom
41     var(:,i)=1;
42     var(:,N_dqmom+i)=var(:,i)*v0*distN(i);
43     var(:,2*N_dqmom+i)=var(:,i)*a0*distN(i);
44 endfor
45 clear w xi m aux
46
47 for i=1:mesh.Nelements
48     posE(i,:)=mesh.element(i).Centroid;
49     pos(i)=posE(i,1);
50 endfor
51
52 % Valores no centro dos elementos
53 % Interpolação do data das partículas
54 for i=1:mesh.Nelements
55     mi_t(i)=interp1(data_x,data_mi,pos(i)); % Viscosidade (Pa.s)
56     Gamma(i)=mi_t(i)/sct_p; % Difusividade efetiva turbulenta (1/m2.s)
57     rho(i)=interp1(data_x,data_rho,pos(i)); % Massa específica
58     v(i)=interp1(data_x,data_v,pos(i)); % Velocidade axial (m/s)
59     T(i)=interp1(data_x,data_T,pos(i)); % Temperatura (K)
60     Pman(i)=interp1(data_x,data_P,pos(i)); % Pressão manométrica (Pa)
61     P(i)=P_man(i)+1.01325E5; % Pressão absoluta (Pa)
62     Rox(i)=interp1(data_x,data_rox,pos(i)); % Taxa de produção mássica de óxido (kg/s m3)
63     Rox_M(i)=Rox(i)/Mox; % Taxa de produção molar de oxido (kmol/s m3)
64
65 % Tirar números menores que 1E-2
66     if (Rox_M(i) < 1e-2)
67         Rox_M(i)=0;
68     endif
69 endfor
70 v=v'; v(:,2)=0;

```

```

71
72
73 %Valores nas faces dos contornos
74 % Interpolação do data
75 for i=1:mesh.Nfaces-mesh.Nifaces
76
77 % No contorno x=0:
78 if (i==1)
79     mi_t_b(i)=interp1(data_x,data_mi,0);
80     Gamma_b(i)=mi_t_b(i)/sct_p;
81     rho_b(i)=interp1(data_x,data_rho,0);
82     v_b(i)=interp1(data_x,data_v,0);
83     T_b(i)=interp1(data_x,data_T,0);
84     P_mano_b(i)=interp1(data_x,data_P,0);
85     P_b(i)=P_mano_b(i) + 1.01325E5;
86     Rox_b(i)=interp1(data_x,data_rox,0);
87     Rox_M_b(i)=Rox_b(i)/Mox;
88
89     if (Rox_M_b(i) < 1E-2)
90         Rox_M_b(i)=0;
91     endif
92
93 % No contorno x=L:
94 elseif (i==2)
95     mi_t_b(i)=interp1(data_x,data_mi,L);
96     Gamma_b(i)=mi_t_b(i)/sct_p;
97     rho_b(i)=interp1(data_x,data_rho,L);
98     v_b(i)=interp1(data_x,data_v,L);
99     T_b(i)=interp1(data_x,data_T,L);
100    P_mano_b(i)=interp1(data_x,data_P,L);
101    P_b(i)=P_mano_b(i)+1.01325E5;
102    Rox_b(i)=interp1(data_x,data_rox,L);
103    Rox_M_b(i)=Rox_b(i)/Mox;
104
105    if (Rox_M_b(i) < 1E-2)
106        Rox_M_b(i)=0;
107    endif
108 endif
109 endfor
110
111 v_b=v_b'; v_b(:,2)=0;

```

## A.4 Ajuste do início da iteração

O arquivo apresentado abaixo trás o código responsável pelo ajuste das variáveis (não permitindo que sejam considerados pesos negativos e realizando o cálculo das abscissas) e

por englobar os termos fonte de cada fenômeno considerado na solução dos modelos.

```

1 % Tirar os pesos negativos e calcular as abscissas
2 for ielement=1:mesh.Nelements
3     for idqmom=1:N_dqmom
4         w(ielement ,idqmom)=var(ielement ,idqmom).*rho(ielement);
5         if (w(ielement ,idqmom) <= 0)
6             v(ielement ,idqmom)=zero_num*v0*distN(idqmom);
7             a(ielement ,idqmom)=zero_num*a0*distN(idqmom);
8         else
9             v(ielement ,idqmom)=var(ielement ,N_dqmom+idqmom) ./ ...
10                var(ielement ,idqmom);
11             a(ielement ,idqmom)=var(ielement ,2.0*N_dqmom+idqmom) ./ ...
12                var(ielement ,idqmom);
13         endif
14     endfor
15 endfor
16
17 % Inicialização dos termos fonte
18 nucSource=zeros(mesh.Nelements ,Nvar*N_dqmom);
19 aglSource=zeros(mesh.Nelements ,Nvar*N_dqmom);
20 sintSource=zeros(mesh.Nelements ,Nvar*N_dqmom);
21 dsintSource=zeros(mesh.Nelements ,Nvar*N_dqmom);
22
23 % Cálculo dos termos fonte para cada fenômeno
24 if (Nuc != 0)
25     nucSource=computeNucleationSource(w,v,a);
26 endif
27 if (Agl != 0)
28     aglSource=computeAgglomerationSource(w,v,a);
29 endif
30 if (Sint != 0)
31     [sintSource , dsintSource]=computeSinteringSource(w,v,a);
32 endif
33
34
35 Source=nucSource+aglSource+sintSource;
36 dSource=dnucSource+daglSource+dsintSource;

```

## A.5 Cálculo dos termos fonte

Os arquivos expostos a seguir trazem o cálculo propriamente dito dos três fenômenos que podem ser considerados, de acordo com o *Setup* feito, na modelagem do processo de pirólise em *spray flamejante*: A nucleação, a aglomeração e a sinterização.

```

1 % Função responsável pelo cálculo do Termo-fonte da Nucleação
2

```

```

3 function Snuc= computeNucleationSource(w,v,a)
4   global a0 v0 mesh Rox_M Na k l maxV_nuc minV_nuc maxA_nuc minA_nuc
   N_dqmom
5
6   % Calcular o momento 00
7   m00(1:mesh.Nelements)=0.0;
8   p00(1:mesh.Nelements)=0.0;
9   for idqmom=1:N_dqmom
10      m00(:)=m00(:) + w(:,idqmom);
11   endfor
12
13   % Calcular P00
14   p00(:)= Rox_M(:)*Na;
15
16   % Calcular A
17   A=p00./m00;
18
19   for ielement=1:mesh.Nelements
20      vs(ielement)=max(v(ielement,:));
21      as(ielement)=max(a(ielement,:));
22      v(ielement,:)=v(ielement,:)/vs(ielement);
23      a(ielement,:)=a(ielement,:)/as(ielement);
24   endfor
25
26   % Montar e resolver os sistemas
27   for ielement=1:mesh.Nelements
28      if (Rox_M(ielement)==0.0)
29         vSource(ielement,:)=0.0;
30      else
31         for ik=1:N_dqmom
32            somaB=0.0;
33            for idqmom=1:N_dqmom
34               AnucK(ik,idqmom)=ik*v(ielement,idqmom)^(ik-1);
35               somaB=somaB+(ik-1)*(v(ielement,idqmom)^ik)*A(ielement)*w(ielement,
               idqmom);
36            endfor
37            parnucV=(((maxV_nuc*v0)^(ik+1))-((minV_nuc*v0)^(ik+1)))/...
38                ((ik+1)*((maxV_nuc*v0)-(minV_nuc*v0)));
39            BnucK(ik)=somaB + parnucV*Rox_M(ielement)*Na/vs(ielement)^ik;
40         endfor
41         vSource(ielement,1:N_dqmom)=AnucK\BnucK';
42      endif
43   endfor
44
45   for ielement=1:mesh.Nelements
46      if (Rox_M(ielement)==0.0)
47         aSource(ielement,:)=0.0;

```

```

48     else
49         for il=1:N_dqmom
50             somaB=0.0;
51             for idqmom=1:N_dqmom
52                 AnucL(il ,idqmom)=il*a(ielement ,idqmom)^(il -1);
53                 somaB=somaB+(il -1)*(a(ielement ,idqmom)^il *A(ielement ))*w(ielement
                    ,idqmom);
54             endfor
55             parnucA=(((maxA_nuc*a0)^(il +1))-((minA_nuc*a0)^(il +1)))/...
56                 ((il +1)*((maxA_nuc*a0)-(minA_nuc*a0)));
57             BnucL(il)=somaB + parnucA*Rox_M(ielement)*Na/as(ielement)^il;
58         endfor
59         aSource(ielement ,1:N_dqmom)=SVD(AnucL ,BnucL');
60     endif
61 endfor
62
63 for idqmom=1:N_dqmom
64     Snuc(:,idqmom)=A(:).*w(:,idqmom);
65     Snuc(:,N_dqmom+idqmom)=vSource(:,idqmom).*vs(:);
66     Snuc(:,2*N_dqmom+idqmom)=aSource(:,idqmom).*as(:);
67 endfor
68
69 endfunction

```

```

1 % Função responsável pelo cálculo do Termo-fonte da Aglomeração
2
3 function Sagl=computeAgglomerationSource(w,v,a)
4     global mesh N_dqmom k l Rox_M Beta_Relax Beta_Relax_Nuc
5
6     for ielement=1:mesh.Nelements
7         if (v(ielement ,1:N_dqmom) > 0 && a(ielement ,1:N_dqmom) > 0.0)
8
9             % Calcular coeficiente de aglomeração
10            beta_agl(ielement ,1:N_dqmom+N_dqmom*N_dqmom)=parameters_agl(w(ielement
                ,1:N_dqmom),v(ielement ,1:N_dqmom),a(ielement ,1:N_dqmom),ielement);
11
12            % Normalização das abcissas
13            vs(ielement)=max(v(ielement ,1:N_dqmom));
14            as(ielement)=max(a(ielement ,1:N_dqmom));
15            v(ielement ,1:N_dqmom)=v(ielement ,1:N_dqmom)/vs(ielement);
16            a(ielement ,1:N_dqmom)=a(ielement ,1:N_dqmom)/as(ielement);
17
18            % Montar a matriz dos coeficientes
19            for irow=1:3*N_dqmom
20                ks=k(irow);
21                ls=l(irow);
22                for icol=1:N_dqmom
23                    idqmom=icol;

```

```

24     matrixA_LS_dqmom(irow,icol)=(1-ks-ls)*(v(ielement,idqmom)^ks)*a(
        ielement,idqmom)^ls;
25     matrixA_LS_dqmom(irow,N_dqmom+icol)=ks*(v(ielement,idqmom)^(ks-1))
        *(a(ielement,idqmom)^ls);
26     matrixA_LS_dqmom(irow,2*N_dqmom+icol)=ls*(v(ielement,idqmom)^ks)*(
        a(ielement,idqmom)^(ls-1));
27     endfor
28     somaB=0.0;
29     for n=1:N_dqmom
30         wn=w(ielement,n);vn=v(ielement,n);an=a(ielement,n);
31         for q=1:N_dqmom
32             wq=w(ielement,n);vq=v(ielement,n);aq=a(ielement,n);
33             somaB=somaB+(wn*wq*(((vn+vq)^ks)*((an+aq)^ls)-((vn^ks)*(an^ls)
                )-((vq^ks)*(aq^ls)))*beta_agl(ielement,n*N_dqmom+q));
34         endfor
35     endfor
36     vectorB_LS_dqmom(irow)=0.5*somaB*Beta_Relax;
37     if (Rox_M(ielement) > 0)
38         if (Beta_Relax_Nuc > 1.0)
39             Beta_Relax_Nuc=1.0;
40         endif
41         vectorB_LS_dqmom(irow)=vectorB_LS_dqmom(irow)*Beta_Relax_Nuc;
42     endif
43 endfor
44
45 % Solução do sistema de equações
46 A(1:2*N_dqmom,1:2*N_dqmom)=matrixA_LS_dqmom(1:2*N_dqmom,1:2*N_dqmom);
47 B(1:2*N_dqmom)=vectorB_LS_dqmom(1:2*N_dqmom);
48 Sagl(ielement,1:2*N_dqmom)=SVD(A,B');
49 M5(1:N_dqmom,1:N_dqmom) =matrixA_LS_dqmom(2*N_dqmom+1:3*N_dqmom,1:
        N_dqmom);
50 V(1:N_dqmom,1:N_dqmom) =matrixA_LS_dqmom(2*N_dqmom+1:3*N_dqmom,2*
        N_dqmom+1:3*N_dqmom);
51 N3(1:N_dqmom)= vectorB_LS_dqmom(2*N_dqmom+1:3*N_dqmom);
52 SW(1:N_dqmom)=Sagl(ielement,1:N_dqmom);
53 B2=N3'-M5*SW';
54 Sagl(ielement,2*N_dqmom+1:3*N_dqmom)=SVD(V,B2);
55
56 for idqmom=1:N_dqmom
57     Sagl(ielement,idqmom) =Sagl(ielement,idqmom);
58     Sagl(ielement,N_dqmom+idqmom)=Sagl(ielement,N_dqmom+idqmom).*vs(
        ielement);
59     Sagl(ielement,2*N_dqmom+idqmom)=Sagl(ielement,2*N_dqmom+idqmom).*as(
        ielement);
60 endfor
61 else
62     Sagl(ielement,1:3*N_dqmom)=0.0;

```

```

63     endif
64 endfor
65
66 endfunction

1 % Função responsável pelo cálculo do Termo-fonte da Sinterização
2
3 function [Ssint, dSsint]=computeSinteringSource(w,v,a);
4     global mesh N_dqmom
5
6     % Inicializar os termos fonte
7     Ssint=zeros(mesh.Nelements,3*N_dqmom);
8     dSsint=zeros(mesh.Nelements,3*N_dqmom);
9
10    for ielement=1:mesh.Nelements
11        if (v(ielement,1:N_dqmom) > 0. && a(ielement,1:N_dqmom) > 0)
12
13            % Cálculo dos parâmetros da sinterização
14            [tau_sint, a_min]=parameters_sint(w(ielement,1:N_dqmom),v(ielement,1:
15                N_dqmom),a(ielement,1:N_dqmom),ielement);
16
17            for idqmom=1:N_dqmom
18                Ssint(ielement,2*N_dqmom+idqmom)=(a_min(idqmom)-a(ielement,
19                    idqmom)).*(w(ielement,idqmom)./tau_sint(idqmom));
20                dSsint(ielement,2*N_dqmom+idqmom)=-1./tau_sint(idqmom);
21            endfor
22        end
23    endfor
24 endfunction

```

## A.6 Parâmetros dos termos fonte

Para que o cálculo dos Termos-fonte da aglomeração e da sinterização sejam feitos corretamente, é preciso obter os parâmetros de cada fenômeno. Dessa forma, os arquivos abaixo trazem os arquivos responsáveis por esse cálculo.

```

1 % Função responsável pelo cálculo dos parâmetros do termo-fonte da Aglomeração
2
3 function [Beta]=parameters_agl(var_N,v_ag,a_ag,inp)
4     global T P N_dqmom
5
6     % Contantes
7     kb=1.3806503E-23; % Constante de Boltzmann (m2 kg/s2 K)
8
9     % Propriedades dos materiais
10    mi=1.7894e-5; % Viscosidade da partícula (Pa.s)

```

```

11  dair=3.667E-10; % Diâmetro molecular do gás (m)
12  Df=1.8; % Dimensão fractal do aglomerado
13  rhop=5720; % Densidade do material particulado (kg/m3)
14
15  % Cálculo do caminho livre médio das moléculas de gás
16  f=kb*T(inp)/(sqrt(2)*pi*P(inp)*dair*dair);
17
18  for n=1:N_dqmom
19      rc(n)=(3*v_ag(n)/a_ag(n))*(a_ag(n)^3/(36*pi*v_ag(n)^2))^(1/Df);
20      kn=f/rc(n);
21      Dif(n)=(kb*T(inp)/(6*pi*mi*rc(n)))*((5+4*kn+6*kn^2+18*kn^3)/(5-kn+(8+pi
          )*kn^2));
22      c(n)=sqrt(8*kb*T(inp)/(pi*rhop*v_ag(n)));
23      l=8*Dif(n)/(pi*c(n));
24      g(n)=(((2*rc(n)+l)^3-(4*rc(n)^2+l^2)^(3/2))/(6*rc(n)*l))-2*rc(n);
25  endfor
26
27  % Cálculo de Beta
28  for i=1:N_dqmom
29      for j=i:N_dqmom
30          Beta(i*N_dqmom+j)=4*enh*pi*(Dif(i)+Dif(j))*(rc(i)+rc(j))*(1/(((rc(i)+
          rc(j))/(rc(i)+rc(j)+...
31              sqrt(g(i)^2+g(j)^2))+((4*Dif(i)+4*Dif(j))/((rc(i)+rc(j))*sqrt(
          c(i)^2+c(j)^2)))));
32
33      % Simetria da matriz Beta
34      if (i!=j)
35          Beta(j*N_dqmom+i)=Beta(i*N_dqmom+j);
36      endif
37  endfor
38  endfor
39  endfunction

```

```

1  % Função responsável pelo cálculo dos parâmetros do termo-fonte da Sinterização
2
3  function [taus,a_min]=parameters_sint(var_N,v_ag,a_ag,ielement)
4      global T v0 a0 N_dqmom mesh
5      kb=1.3806503E-23; % Constante de Boltzmann (m2 kg/s2 K)
6      % Constantes
7      R=8.314472; % Constante dos gases ideais (J/mol K)
8      eps=1.0e-8; % Epsilon, smallest allowed value
9
10     % Propriedades dos materiais
11     ws=5E-10; % Largura do contorno do grão (m)
12     par_gamma=1.545; % Tensão superficial (J/m2)
13     par_omega=2.01998E-5; % Volume molar da partícula (m3/mol)
14
15     Db(ielement)=3.3E-5*exp(-1.88E5/(R*T(ielement)));

```

```

16
17     for idqmom=1:N_dqmom
18         dprim(idqmom)=6*v_ag(idqmom)/a_ag(idqmom);
19         taus(idqmom)=0.001703*R*T(ielement)*((dprim(idqmom)/2)^4)/(ws*Db(
                ielement)*par_gamma*par_omega);
20         a_min(idqmom)=pi*((6*v_ag(idqmom)/pi)^(2/3));
21         if (taus(idqmom) > 1/eps) taus(idqmom)=1/eps; endif
22         if (taus(idqmom) < eps) taus(idqmom)=eps; endif
23     endfor
24
25 endfunction

```

## A.7 Etapas para a solução

O arquivo a seguir trata das etapas que foram desenvolvidas para que a modelagem pudesse ser resolvida com êxito.

```

1 % Resolver equação
2 % Inicializar variavel phi - Implementar função transiente
3 phi=var(:,iequation);
4 phi_b=var_b(:,iequation);
5
6 %Calcular o mdot
7 computeMdot
8
9 %calcular o termo fonte
10 sourceTerm
11
12 %calcular os fluxos
13 computeFluxes
14
15 %construir matrix
16 assembleMatrix
17
18 %resolver sistema linear
19 solveLinearSystem
20
21 %Atualizar Fronteiras
22 updateBoundary
23
24 %calcular residuos
25 computeResiduos
26
27 %Atualização variável var
28 var(:,iequation)=phi(:); % var(:,iequation) + 0.1*(phi(:)-var(:,iequation));
29 var_b(:,iequation)=phi_b;

```

30

31 `clear phi, phi_b;`

# ANEXO A – ALGORITMO PRODUTO-DIFERENÇA

De forma a auxiliar a definição da distribuição inicial dos pesos e abscissas, foi implementado o algoritmo produto-diferença, que faz uso dos momentos iniciais e do número de pontos de quadraturas considerados.

```
1 % Algoritmo de Produto-Diferença
2 % Marchisio and Fox - Computational Models for Polydisperse Particulate and Multiphase Systems
3
4
5 function [w, xi]=Product Difference (m,N)
6 %
7 % Compute quadrature approximation with the Product-Difference algorithm
8 %
9 % INPUT
10 % N → Number os nodes of the quadrature approximation
11 % m → Moments from 0 to 2N-1 [mom(1), ..., mom(2N)]
12 %
13 % OUTPUT
14 % xi → Abscissas
15 % w → Weights
16 %
17 %
18 %
19 % Compute matrix P
20 P(1,1)=1;
21
22 for i=2:2*N+1
23     P(i,1)=0;
24 endfor
25
26 for i=1:2*N
27     P(i,2)=(-1)^(i-1)*m(i);
28 endfor
29
30 for j=3:2*N+1
31     for i=1:2*N+2-j
32         P(i,j)=P(1,j-1)*P(i+1,j-2)-P(1,j-2)*P(i+1,j-1);
33     endfor
34 endfor
35
36 % Compute coefficients of continued fraction
```

```

37 zeta(1)=0;
38 for i=2:2*N
39     if ((P(1,i)*P(1,i-1)) > 0)
40         zeta(i)=P(1,i+1)/(P(1,i)*P(1,i-1));
41     else
42         display('m1 is equal to zero!')
43         zeta(i)=0;
44     endif
45 endfor
46
47 % Compute coefficients for Jacobe matrix
48 for i=1:N
49     a(i)=zeta(2*i)+zeta(2*i-1);
50 endfor
51 for i=1:N-1
52     b(i)=zeta(2*i+1)*zeta(2*i);
53 endfor
54
55 % Compute Jacobi matrix
56 for i=1:N
57     jacobi(i,i)=a(i);
58 endfor
59 for i=1:N-1
60     jacobi(i,i+1)=-(b(i))^0.5;
61     jacobi(i+1,i)=-(b(i))^0.5;
62 endfor
63
64 % Compute eigenvalues and eigenvectors
65 [evec,eval]=eig(jacobi);
66
67 % Return weights
68 for i=1:N
69     w(i)=evec(1,i)^2*m(1);
70 endfor
71
72 % Return abscissas
73 for i=1:N
74     xi(i)=eval(i,i);
75 endfor
76 endfunction

```