

Ana Caroline Klemz

**AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM  
REATORES DE CHAMA DE DIFUSÃO ACOPLADOS A  
SISTEMAS DE LENTES AERODINÂMICAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Éliton Fontana

Florianópolis  
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC

Klemz, Ana Caroline

Avaliação da Transferência de Calor e Massa em Reatores de Chama de Difusão Acoplados a Sistemas de Lentes Aerodinâmicas / Ana Caroline Klemz ; orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza ; coorientadora, Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza ; coorientador, Éliton Fontana – Florianópolis, SC, 2016.

108 p.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Reator de Chama de Difusão. 3. Síntese de Nanopartículas. 4. Fluidodinâmica Computacional. 5. Sistema de Lentes Aerodinâmicas. I. Ulson de Souza, Antônio Augusto. II. Ulson de Souza, Selene Maria de Arruda Guelli. III. Fontana, Éliton. IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. V. Título.

Ana Caroline Klemz

**AVALIAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA EM  
REATORES DE CHAMA DE DIFUSÃO ACOPLADOS A  
SISTEMAS DE LENTES AERODINÂMICAS**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis, 26 de agosto de 2016.

---

Prof<sup>a</sup>. Cintia Soares, Dr.<sup>a</sup>  
Coordenador do Curso

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Éliton Fontana  
Coorientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza  
Coorientadora  
Universidade Federal de Santa Catarina



*Este trabalho é dedicado aos meus pais, Sônia e Maurício, pelo dom da vida e por serem exemplos de força, persistência e conquista.*



## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à Deus pelas oportunidades concedidas e por me guiar ao caminho da Luz e do Amor.

Agradeço aos meus pais, pelo amor incondicional, pela confiança, e por todo apoio. Vocês são meus exemplos de Força e Perseverança;

Ao Marcus, meu namorado e melhor amigo, por ser meu porto seguro e incentivo diário e por viver esse sonho comigo. Eu te admiro tanto quanto te amo;

Aos meus amigos de Curitiba, Blumenau e Florianópolis, pelos momentos de descontração, apoio e compreensão nos momentos de ausência.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Éliton Fontana, Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene M<sup>a</sup>. A. G. Ulson de Souza, pelos conhecimentos compartilhados, pela estrutura concedida e pela confiança depositada ao longo deste período de trabalho.

À Capes, pelo apoio financeiro.

E a todos que, de sua forma, contribuíram para a realização deste trabalho.





*Nada no mundo se compara à persistência.  
Nem o talento; não há nada mais comum do  
que homens malsucedidos e com talento.  
Nem a genialidade; a existência de gênios  
não recompensados é quase um provérbio.  
Nem a educação; o mundo está cheio de  
negligenciados educados. A persistência e  
determinação são, por si sós, onipotentes.*

Calvin Coolidge



## RESUMO

A utilização de nanopartículas tem recebido especial atenção devido às suas propriedades físicas e químicas e diversas aplicações. No campo da engenharia química, os nanomateriais tem aplicação fundamental no desenvolvimento de catalisadores e em revestimentos nanoestruturados aplicados a sensores. Nesse sentido, a tecnologia de reatores de chama tem-se mostrado uma via atrativa e de alto rendimento para a síntese de nanopartículas com propriedades e funcionalidades sofisticadas. A fabricação de nanofilmes pela deposição das nanopartículas provenientes da fase gasosa é uma abordagem promissora e, nesse aspecto, técnicas de expansão do fluxo, em particular, o uso de lentes aerodinâmicas, apresentam uma série de vantagens que auxiliam no seu processo de deposição. Contudo, para promover uma elevada taxa de produção sem comprometer as características finais das nanopartículas, uma compreensão da sua dinâmica e síntese é necessária. Através da resolução numérica das equações que governam os fenômenos envolvidos na síntese e deposição das nanopartículas, pode-se obter muitas informações a respeito da distribuição e transporte das variáveis de interesse, bem como os parâmetros geométricos que afetam o funcionamento do reator e as características dos nanomateriais formados. Neste trabalho é apresentada a investigação numérica do comportamento fluidodinâmico do processo de formação e deposição de nanopartículas em reator de chama de difusão acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas. A performance do sistema foi investigada através da análise dos perfis de velocidade, temperatura e concentração das espécies químicas, a fim de validar os dados experimentais e fornecer informações sobre o processo. Através da alteração da geometria do sistema, diferentes configurações foram avaliadas com o objetivo de determinar o funcionamento ideal do reator para a deposição das partículas. Os resultados mostram que o sistema de lentes aerodinâmicas é capaz de restringir o fluxo principal a uma região muito estreita em comparação ao reator de chama sem lentes, sendo esta uma característica essencial para o controle da deposição das nanopartículas e para o desenvolvimento de nanomateriais com novas propriedades funcionais e estruturais.

**Palavras-chave:** Reator de Chama de Difusão, Síntese de Nanopartículas, Fluidodinâmica Computacional, Sistema de Lentes Aerodinâmicas, Processo de Combustão.



## ABSTRACT

The nanoparticles use has received particular attention due to their physical and chemical properties and various applications. In the chemical engineering field, the nanomaterials have an important application in the development of catalysts and nanostructured coatings applied to sensors. Thus, the flame reactor technology has shown to be an attractive route with high performance for the synthesis of nanoparticles with sophisticated properties and functions. The nanofilms manufacturing by the deposition of nanoparticles from a gas phase is a promising approach and, in this sense, the flow expansion technique, in particular the use of aerodynamic lenses, shows many advantages, which help their deposition process. However, to promote a high production rate without compromising the final characteristics of the nanoparticles, an understanding of their synthesis and dynamic is required. Through the numerical solution of the equations that govern the main phenomena involved in the nanoparticles synthesis and deposition, a lot of information about the distribution and transport of the interest variables can be obtained, as well the geometric parameters that affect the reactor operation and the nanomaterials characteristics. This paper presents the fluid dynamic numerical investigation of the nanoparticle formation and deposition process in a diffusion flame reactor coupled to an aerodynamic lens system. The system performance was investigated by the analysis of the velocity, temperature and chemical species concentration profiles to validate the experimental data and provide information about the process. Changing the system geometry, different configurations were evaluated in order to determine the optimal reactor operation mode for the nanoparticle deposition. The results show that the aerodynamic lens system is able to restrict the main flow to a much narrow region when compared to the flame reactor without lenses, being this an essential feature to control the deposition of the nanoparticles and to development of new nanomaterials with structural and functional properties.

**Keywords:** Diffusion Flame Reactor, Nanoparticle Synthesis, Computational Fluid Dynamics, Aerodynamic Lens System, Combustion Process.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Geometrias simplificadas para os reatores de chama: (a) pré-misturada; (b) difusão e (c) spray.....	32
Figura 2 - Mecanismo físico da formação de nanopartículas em reatores de chama.....	34
Figura 3 – Esquema geral de funcionamento do acoplamento de um reator de chama a um sistema de lentes aerodinâmicas.....	47
Figura 4 - Reator de chama de difusão acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas.....	49
Figura 5 - Tempo da fração de mistura em um ponto no escoamento (lado direito) e a função densidade de probabilidade de $f$ (lado esquerdo).....	59
Figura 6 - Malha numérica do reator de chama de difusão.....	66
Figura 7 - Malha numérica do reator de chama de difusão acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas (Caso $L_4/D_1$ ).....	70
Figura 8 - Evolução do consumo de combustível (Casos 1 a 4).....	74
Figura 9 - Perfil de Temperatura (Casos 1 a 4).....	74
Figura 10 - Evolução do consumo de combustível (Casos 5 a 8).....	75
Figura 11 - Perfil de Temperatura (Casos 5 a 8).....	75
Figura 12 - Contornos de temperatura (Caso 8).....	77
Figura 13 - Linhas de fluxo para o sistema com: (a) uma; (b) duas; (c) três e (d) quatro lentes considerando $D_1 = 2,0$ mm.....	78
Figura 14 - Intensidade da Turbulência para o sistema com: (a) uma; (b) duas; (c).....	80
Figura 15 - Contornos de velocidade para o sistema com: (a) uma; (b) duas; (c) três e (d) quatro lentes considerando $D_1 = 2,0$ mm.....	81
Figura 16 - Perfis de velocidade considerando diferentes números de lentes e $D_1 = 2,0$ mm.....	82
Figura 17 - Perfis de pressão considerando diferentes números de lentes e $D_1 = 2,0$ mm.....	83
Figura 18 - Número de Mach para diferentes números de lentes e $D_1 = 2,0$ mm.....	84
Figura 19 - Perfis de densidade para diferentes números de lentes e $D_1 = 2,0$ mm.....	85
Figura 20 - Perfis de temperatura para diferentes números de lentes e $D_1 = 2,0$ mm.....	85
Figura 21 - Distribuição de velocidade axial considerando uma ( $L_1$ ), duas ( $L_2$ ), três ( $L_3$ ) e quatro lentes ( $L_4$ ) a uma AAL de (a) 50 mm, (b) 100 mm e (c) 200 mm e $D_1 = 2,0$ mm.....	87

Figura 22 - Distribuição de velocidade considerando um sistema formado por quatro lentes ( $L_4/D_1$ ) e um sistema formado pelo reator de chama de difusão (sem lentes) a uma AAL de: (a) 50 mm e (b) 100 mm. .... 89

Figura 23 - Distribuição de velocidade axial considerando diferentes diâmetros de atomizador a uma AAL de 50 mm e um sistema formado pelo acoplamento do reator de chama a quatro lentes aerodinâmicas... 90

Figura 24 - Perfis de pressão considerando diferentes diâmetros de atomizador em um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas.. 91

Figura 25 - Perfis de velocidade considerando diferentes diâmetros de atomizador em um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas.. 92

Figura 26 - Número de Mach para diferentes diâmetros de atomizador em um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas..... 93

Figura 27 - Perfis de densidade para diferentes diâmetros de atomizador em um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas..... 94

Figura 28 - Perfis de temperatura para diferentes diâmetros de atomizador em um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas.. 94



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dimensões do reator de chama de difusão. ....	50
Tabela 2 - Mecanismo de formação de SiO <sub>2</sub> em reator de chama de difusão pela oxidação de HMDSO/CH <sub>4</sub> .....	51
Tabela 3 - Coeficientes polinomiais.....	64
Tabela 4 - Casos avaliados.....	67
Tabela 5 - Condições de Contorno.....	69
Tabela 6 - Casos considerando o sistema de lentes aerodinâmicas.....	70
Tabela 7 - Detalhes das malhas geradas para os casos considerando o reator de chama acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas. ....	71
Tabela 8 - Medidas de dispersão entre os resultados numéricos e os dados experimentais obtidos por Mueller et al. (2004). ....	76



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAL	Altura acima da última lente do reator
CFD	Fluidodinâmica Computacional
DB	Método de discretização baseado na densidade
DNS	Simulações Numéricas Diretas
FSP	Reator de Spray Flamejante
$G_b$	Geração de energia cinética turbulenta devido às flutuações
$G_k$	Geração de energia cinética turbulenta devido aos gradientes de velocidade
LES	Simulações de grandes escalas
PB	Método de discretização baseado na pressão
PDF	Funções densidade de probabilidade
RANS	<i>Reynolds-averaged Navier-Stokes</i>
RNG	Grupo de Renormalização



## LISTA DE SÍMBOLOS

### *Alfabeto Latino*

a	velocidade do som local	(m/s)
$A_0$	constante (4,04)	(-)
$A_1$	constante	(-)
A	fator pré-exponencial	(-)
$C_{1\varepsilon}$	constante (1,44)	(-)
$C_2$	constante (1,9)	(-)
$C_{3\varepsilon}$	constante	(-)
$C_d$	constante (2,0)	(-)
$C_g$	constante (2,86)	(-)
$C_p$	capacidade calorífica a pressão constante	(J/Kg·K)
$C_v$	capacidade calorífica a volume constante	(J/Kg·K)
D	diâmetro	(mm)
E	energia	(J)
$E_a$	energia de ativação	(cal/mol)
f	fração de mistura	(-)
$f^{r2}$	variação da fração de mistura	(-)
g	aceleração da gravidade (9,81)	(m/s <sup>2</sup> )
H	entalpia	(J/Kg)
$\Delta_f H_{1,298}^0$	calor de formação	(J/Kg)
I	tensor identidade	(-)
k	condutividade térmica	(W/m·K)
k	energia cinética	(J/kg)
k	constante cinética da reação	(1/s)
Ln	número de lentes aerodinâmicas	(-)
M	número de Mach	(-)
$M_w$	massa molar	(Kg/Kmol)
p	pressão	Pa
Pr	número de Prandtl (0,85)	(-)
$p_{sec}$	fração de mistura da corrente secundária	(-)
R	constante universal dos gases (8,31447·10 <sup>3</sup> )	(J/Kmol·K)
S	entropia	(J/Kmol·K)
$S_{ij}$	média da taxa do tensor tensão	(1/s)
$\Delta t$	intervalo de tempo	(-)
T	temperatura	(K)
t	tempo	(s)
u	velocidade	(m/s)

$v$	velocidade	(m/s)
$\vec{v}$	vetor velocidade	(m/s)
$Y_m$	razão entre a dilatação flutuante e a taxa de dissipação	(Kg/m·s <sup>3</sup> )
$Z_i$	fração mássica da espécie i	(-)

### *Alfabeto Grego*

$\beta$	coeficiente de expansão térmica	(1/K)
$\gamma$	razão entre Cp e Cv	(-)
$\gamma_n$	coeficiente polinomial Chemkin	(-)
$\Delta$	diferença entre duas variáveis	(-)
$\delta$	diferença entre duas variáveis	(-)
$\varepsilon$	taxa e dissipação turbulenta	(m <sup>2</sup> /s <sup>3</sup> )
$\mu$	viscosidade dinâmica	(Pa·s)
$\rho$	densidade	(Kg/m <sup>3</sup> )
$\sigma_k$	número de Prandtl turbulento para k (1,0)	(-)
$\sigma_t$	constante (0,85)	(-)
$\sigma_\varepsilon$	número de Prandtl turbulento para $\varepsilon$ (1,2)	(-)
$\bar{\tau}$	tensor tensão	(Pa)
$\tau_i$	quantidade de tempo que f percorre na faixa $\Delta f$	(s)
$\tau_{ii}$	componente deviatórico do tensor tensão	(-)
$\Phi_i$	valor instantâneo da variável i	(-)
$\omega$	velocidade angular	(rad/s)
$\Omega_{ij}$	média do tensor de rotação	(1/s)

### *Subscritos e Sobrescritos*

0	estado padrão
comb	combustível
ef	efetivo
i	direção
i	espécie
j	direção
k	direção
n	número
op	operação
ox	oxidante
sec	secundário
t	turbulento

$\bar{x}$       média da variável  $x$





## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	27
1.1 OBJETIVOS.....	28
1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	29
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	31
2.1 REATORES DE CHAMA .....	31
<b>2.2.1 Mecanismo físico da formação de nanopartículas em reatores de chama</b> .....	33
<b>2.2.2 Reator de chama de difusão</b> .....	34
2.3 MODELAGEM DE REATORES DE CHAMA DE DIFUSÃO ....	36
<b>2.3.1 Design de reatores de chama de difusão</b> .....	39
<b>2.3.2 Modelos contínuos</b> .....	39
<b>2.3.3 Reatores de chama e fluidodinâmica computacional</b> .....	40
<b>2.3.4 Modelos de turbulência</b> .....	42
<b>2.3.5 Transporte das espécies químicas</b> .....	44
2.4 LENTES AERODINÂMICAS .....	46
<b>3.0 MODELAGEM MATEMÁTICA</b> .....	49
3.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA .....	49
<b>3.1.1 Cinética da formação de sílica a partir da oxidação de hexametildissiloxano (HMDSO)</b> .....	51
3.2 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO .....	52
<b>3.2.1 Conservação da Massa</b> .....	52
<b>3.2.2 Conservação da Quantidade de Movimento</b> .....	53
3.2.2.1 Equações de transporte para o modelo de turbulência <i>Realizable k-ε</i> .....	53
3.2.2.2 Equações para a Viscosidade Turbulenta .....	55
<b>3.2.3 Conservação da Energia</b> .....	57
<b>3.2.4 Equações de Transporte para as Frações de Mistura</b> .....	57
3.2.4.1 Determinação da Fração Mássica, Densidade e Temperatura em Função da Fração de Mistura .....	59

3.2.4.2 Descrição da Função Densidade de Probabilidade (PDF).....	59
3.2.4.4 Extensão não-adiabática do modelo PDF.....	60
<b>3.4.1 Validação do código numérico.....</b>	<b>65</b>
<b>3.4.2 Reator acoplado ao sistema de Lentes Aerodinâmicas .....</b>	<b>69</b>
<b>4.0 RESULTADOS.....</b>	<b>73</b>
4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO COMPUTACIONAL .....	73
4.2 REATOR DE CHAMA DE DIFUSÃO ACOPLADO AO SISTEMA DE LENTES AERODINÂMICAS.....	77
<b>4.2.1 Variação do número de lentes aerodinâmicas.....</b>	<b>77</b>
<b>4.2.2 Comparação entre os sistemas na presença e na ausência de lentes aerodinâmicas .....</b>	<b>88</b>
<b>4.2.3 Variação do diâmetro do atomizador .....</b>	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>99</b>

# 1. INTRODUÇÃO

A produção, manipulação e coleta de nanopartículas na fase gasosa é de suma importância para a síntese de materiais de escala nanométrica e para o desenvolvimento de processos industriais baseados em nanotecnologia (WEGNER et al., 2006).

Nos últimos anos, o aumento na compreensão e no controle das propriedades fundamentais das nanopartículas estimulou o interesse no seu uso em dispositivos com propriedades e funcionalidades sofisticadas. Nesse sentido, a tecnologia de reatores de chama tem-se mostrado promissora na síntese de nanomateriais funcionais com alto rendimento (STROBEL; PRATSINIS, 2007). Em contraste com as vias de síntese química úmida, a síntese de nanopartículas pela tecnologia de chama apresenta uma série de vantagens, uma vez que os materiais são formados em uma única etapa nas condições de alta temperatura na chama, as partículas são facilmente recolhidas a partir de gases e produtos de elevada pureza são formados (CAMENZIND; CASERI; PRATSINIS, 2010).

No estudo dos diferentes tipos de reatores de chama para a produção de nanopartículas, observa-se que a intensidade dos gradientes de concentração e temperatura durante a formação e crescimento das partículas representam características relevantes no processo de síntese (JANG, 2001). Nesse sentido, reatores de chama de difusão apresentam-se como um método versátil para a produção em larga escala de nanomateriais inorgânicos devido à sua capacidade de sintetizar nanopartículas de forma segura e flexível, com diferentes tamanhos, geometrias e composição de fases (WEGNER; PRATSINIS, 2003).

A possibilidade de manipular materiais em escala nanométrica é um ponto crucial para avanços tecnológicos devido à capacidade de classificar os objetos em termos de tamanho e geometria, de realizar modificações físicas ou químicas e de controlar sua deposição em uma área específica. Assim, o design e a produção de dispositivos que contenham nanomateriais requer a capacidade de integrar diferentes componentes em diferentes escalas de comprimento em termos de estrutura, composição química e acondicionamento. Uma vez depositada em um dispositivo, as nanopartículas devem manter as suas propriedades e individualidades (WEGNER et al., 2006).

Diversas pesquisas têm demonstrado a utilização de lentes aerodinâmicas na formação de feixes de partículas para a produção de nanomateriais com propriedades estruturais e funcionais diferenciadas, como os nanofilmes, por exemplo. As soluções propostas e testadas nos

últimos anos revelam que o uso de lentes aerodinâmicas (LIU et al., 1995 a, b) permitem o controle da distribuição espacial e mássica das nanopartículas, mantendo elevadas taxas de deposição (PISERI; TAFRESHI; MILANI, 2004).

Contudo, para muitos nanomateriais de alto desempenho, a trajetória de aumento de escala, ou seja, o caminho entre o laboratório até o produto final, ainda é limitada pela disponibilidade de processos de fabricação de baixo custo com taxas de produção industrialmente relevantes (STARK; PRATSINIS, 2002). Nesse sentido, a utilização de softwares de simulação computacional é capaz de reduzir substancialmente o tempo de desenvolvimento de um novo processo e os custos em comparação com a abordagem de tentativa-e-erro experimental. No entanto, a formulação de tais modelos não é trivial, devido aos complexos processos químicos e físicos que estão envolvidos.

Nesse trabalho é relatada a investigação numérica dos principais fenômenos envolvidos na síntese e deposição de nanopartículas obtidas pela combinação de um reator de chama de difusão à um sistema de lentes aerodinâmicas com o objetivo de formar nanofilmes estruturalmente específicos. Diferentes configurações para o sistema de lentes aerodinâmicas são investigadas e, através da análise dos campos de velocidade, temperatura e concentração das espécies químicas, as melhores condições para atingir uma deposição de partículas de forma controlada são definidas.

## 1.1 OBJETIVOS

Mais estudos devem ser realizados para desenvolver um modelo que represente as condições ótimas de operação do reator para o aumento de escala de produção e que ao mesmo tempo preserve as características das nanopartículas formadas. Simulações detalhadas de processos validados com dados experimentais podem ser utilizadas para estudos paramétricos e para facilitar a compreensão dos principais fenômenos envolvidos no processo de síntese e deposição das nanopartículas.

O objetivo do presente trabalho é desenvolver um modelo computacional que represente o processo de combustão, síntese e deposição das nanopartículas em um reator de chama de difusão acoplado a um sistema de lentes aerodinâmicas. Através da variação do número de lentes e do diâmetro do atomizador, diferentes configurações foram avaliadas a fim de determinar as condições ótimas de

funcionamento do reator de maneira permitir a formação de nanofilmes estruturalmente específicos.

## 1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Para melhor compreensão das atividades desenvolvidas, esta dissertação é composta por cinco capítulos.

O Capítulo 1 apresenta uma breve introdução acerca do processo de produção e deposição de nanopartículas e os objetivos envolvidos neste trabalho.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica dos principais conceitos, fenômenos e modelos matemáticos envolvidos no processo de síntese e deposição das nanopartículas para a formação de filmes estruturalmente específicos.

No Capítulo 3 são apresentadas a descrição da modelagem matemática e as equações envolvidas para a obtenção do comportamento fluidodinâmico do processo de formação e deposição das nanopartículas em reator de chama de difusão acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas.

No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho.

E, por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentada uma breve revisão de alguns estudos realizados nos últimos anos a respeito da modelagem e da síntese de nanopartículas em reatores de chama de difusão e as ferramentas necessárias para otimização das características do produto formado, destacando-se os aspectos físicos necessários para a elaboração do modelo matemático desenvolvido nas próximas seções.

### 2.1 REATORES DE CHAMA

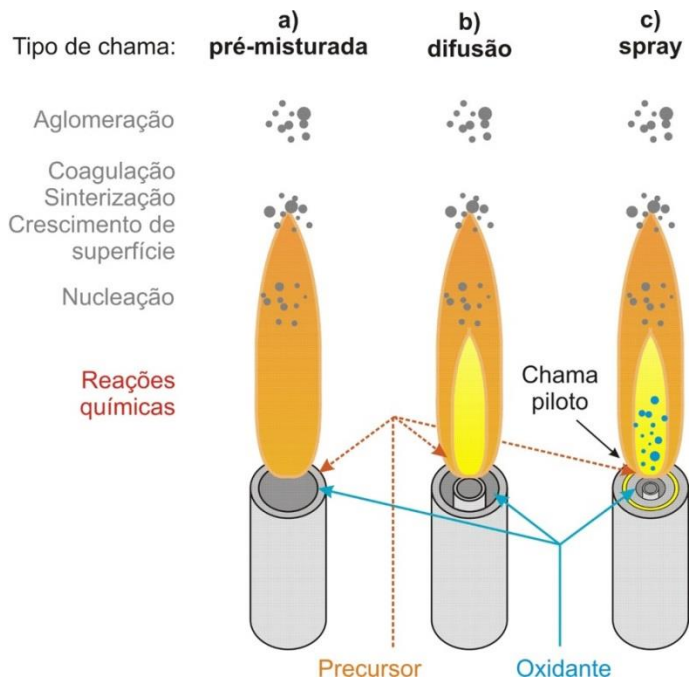
Os reatores de chama estão entre as rotas mais promissoras para a síntese de nanomateriais, oferecendo um excelente controle das propriedades das partículas formadas, rápidos processos de formação e um ambiente de síntese a alta temperatura (STARK; PRATSINIS, 2002).

Em geral, o tamanho e forma das nanopartículas são importantes para determinadas aplicações industriais (JHO et al., 2008). Nesse aspecto, a capacidade de controlar as características funcionais das nanopartículas, obtidas através da síntese em reatores de chama, promove o aperfeiçoamento das propriedades finais do produto formado (YU; LIN; CHAN, 2008). Partículas com diâmetros inferiores a 100 nm têm recebido especial atenção devido à um aumento do interesse da indústria e do meio acadêmico no desenvolvimento de novos nanomateriais com aplicações, por exemplo, em cerâmica, sensores de gás, catálise, membranas, células a combustível, armazenamento de dados ou revestimentos e componentes eletrônicos (BUESSER e GRÖHN, 2012; WEGNER e PRATSINIS, 2005).

Os reatores de chama podem ser classificados de acordo a forma com que ocorre a liberação das correntes de precursor e oxidante, conforme a Figura 1 (STROBEL et al., 2006). Em reatores que possuem chamas pré-misturadas (Figura 1-a), o precursor é misturado com a corrente de oxidante previamente à alimentação no reator, enquanto que para os reatores de chama de difusão (Figura 1-b), também chamados de reatores de chama não pré-misturadas, estes são fornecidos separadamente. Em reatores mais complexos, conhecidos como reatores de spray flamejante (*Flame Spray Pyrolysis* - FSP, Figura 1-c), uma solução orgânica de um ou mais compostos (solvente) é alimentada através de um atomizador, onde o jato de aerossol formado é queimado utilizando hidrogênio proveniente de chamas suporte (PRATSINIS; ZHU; VEMURY, 1996). Em geral, exceto para as chamas de

pulverização (spray), onde o solvente é o principal combustível, o combustível é metano ou hidrogênio e o oxidante é ar ou oxigênio puro (JOHANNESSEN et al., 2004).

Figura 1 - Geometrias simplificadas para os reatores de chama: (a) pré-misturada; (b) difusão e (c) spray.



Fonte: Adaptado de GRÖHN (2014).

Nanopartículas são sintetizadas em escala laboratorial utilizando tanto reatores de chama de difusão, quanto reatores de chama pré-misturada e reatores de spray flamejante. O precursor é alimentado no reator na forma de um vapor ou líquido utilizando um gás de arraste, juntamente com o ar e o combustível. As reações químicas ocorrem na chama em fase gasosa e a altas temperaturas, resultando em moléculas de produto que crescem, principalmente, por coagulação, formando as partículas. A distribuição dos tamanhos de partículas é influenciada por diversos fatores, tais como: a geometria do queimador, a natureza da chama e sua configuração, a taxa de alimentação de precursor e sua



concentração, além de características de turbulência do escoamento (BUDDHIRAJU; RUNKANA, 2012). Visto isso, processos em fase gasosa para a síntese de nanopartículas têm sido amplamente utilizados, dado que promovem elevadas taxas de produção, sem a necessidade de complexos processos de limpeza e purificação do produto final, são processos contínuos e de simples aplicação e apresentam maior eficiência em termos de energia (TROMMER; ALVES; BERGMANN, 2010).

Diversos estudos concentraram-se em abordar os fundamentos da síntese e crescimento de nanopartículas em reatores de chama (ROTH, 2007; STROBEL; PRATSINIS, 2007), do desenvolvimento de nanomateriais metálicos na fase gasosa (ATHANASSIOU; GRASS; STARK, 2010), da produção industrial de nanopartículas em plantas pilotos (WEGNER et al., 2011) ou ainda do design da síntese de nanomateriais (BUESSER; PRATSINIS, 2012). Contudo, pouco acerca dos processos de aumento de escala e projeto de novos reatores para a produção e deposição de nanopartículas funcionais tem sido investigado.

### **2.2.1 Mecanismo físico da formação de nanopartículas em reatores de chama**

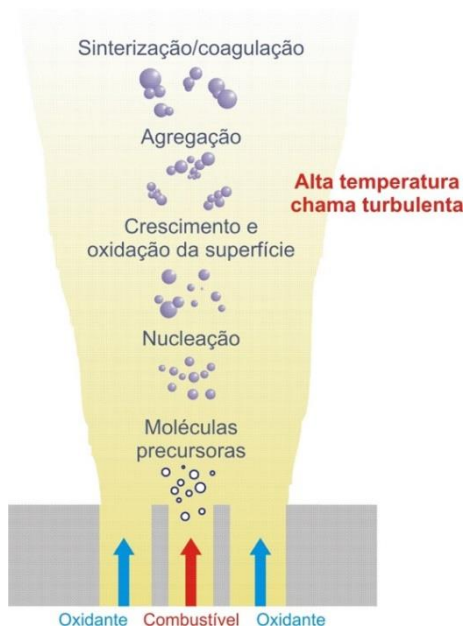
A conversão das moléculas da fase gasosa em partículas nanoestruturadas ocorre através de uma série de interações complexas (KRAFT, 2005). O princípio geral do processo de chama baseia-se na decomposição e oxidação de precursores em uma chama, ocorrendo a formação de monômeros estáveis seguida das etapas de nucleação, agregação/aglomeração e, por fim, coalescência das nanopartículas, conforme apresentado na Figura 2 (JOHANNESSEN et al., 2004).

Em geral, moléculas precursoras em fase gasosa passam por processos químicos para formar os núcleos, que são as menores partículas em fase sólida no sistema. A partícula então cresce através de reações de superfície e de colisões com outras partículas, levando a formação de agregados. Partículas individuais são formadas quando a etapa de sinterização é muito mais rápida do que a de coagulação, enquanto que, dependendo das condições do processo, partículas sólidas dentro de um agregado podem fundir-se para formar partículas ainda maiores.

A importância dos diferentes processos físicos envolvidos depende das condições do processo e do tipo de nanopartícula que se deseja obter. Visto que a morfologia final da partícula depende fortemente do perfil de temperatura (em particular, da taxa de

arrefecimento), uma distribuição de temperatura no reator pode conduzir a obtenção de uma mistura de morfologias (BUESSER e GRÖHN, 2012). Assim, dado que as condições de escoamento mudam significativamente com a distância a partir da chama ou da zona de reação principal, a trajetória das partículas em relação à chama é um ponto crítico na determinação das propriedades das partículas formadas (RAMAN; FOX, 2016).

Figura 2 - Mecanismo físico da formação de nanopartículas em reatores de chama



Fonte: Adaptado de RAMAN; FOX, (2016).

### 2.2.2 Reator de chama de difusão

A combustão de gases utilizando reatores de chama de difusão são de especial interesse para a síntese de diversos nanomateriais devido à sua flexibilidade de adaptação à uma ampla gama de tamanhos e morfologias (PRATSINIS, 1998; PRATSINIS; ZHU; VEMURY, 1996). A chama formada nesse processo exibe fortes gradientes de concentração e de temperatura durante a formação e o crescimento da

partícula, sendo, portanto, uma ferramenta muito interessante dentre os vários tipos de reatores de chama para a síntese de nanopartículas (JANG, 2001).

Diversas variáveis afetam a síntese das nanopartículas em reatores de chama, como a composição da chama, a concentração de precursor, a composição e vazão do gás combustível e oxidante, entre outros. Esses parâmetros influenciam tanto nas características da chama, como na formação, agregação, sinterização e composição das nanopartículas (JOHANNESSEN et al., 2004).

Em geral, a configuração padrão dos reatores de chama para a síntese de partículas é dada pela ordem precursor/combustível/oxidante. Nesse sentido, o desenvolvimento de um queimador com uma configuração de chama adequada é muito importante por esta ser responsável pelas melhores condições de processo, tais como: reação do precursor na chama, obtenção do melhor perfil de temperatura, melhor perfil de consumo de gás oxidante, maior estabilidade da chama e o melhor tempo de residência do precursor (JANG; KIM, 2001).

Nos reatores de chama de difusão, as partículas são formadas por reações químicas e, em seguida, são coaguladas para formar agregados do tipo cadeia e, devido às altas temperaturas, assumem a forma esférica (WANG; GARRICK, 2005). Embora as partículas desejadas possam ser produzidas por meio do controle da temperatura e da concentração de precursor (AKHTAR; XIONG; PRATSINIS, 1991), o conhecimento fundamental da física envolvida na evolução das partículas em um reator de chama ainda é limitado. Isso ocorre devido à dificuldade de observar experimentalmente a complexa interação entre a mistura difusiva (que envolve as reações químicas e a fluidodinâmica) e o crescimento das partículas (WANG; GARRICK, 2005).

Segundo Pratsinis; Zhu e Vemury (1996), as características das nanopartículas são determinadas pela competição entre as etapas de coagulação e coalescência. Em princípio, a variação da concentração de precursor leva à alteração da coagulação das partículas e a taxa de coalescência, bem como o tempo de residência das partículas, que afeta as características das nanopartículas (isto é, tamanho de partícula, a forma e a área superficial específica).

Apesar de extensos estudos acerca do papel da concentração de precursor sobre as características das partículas terem sido realizados, a maioria destas investigações focam na cinética das partículas e em termos de distribuição de tamanho. Para a síntese de nanopartículas em reatores de chama de difusão, há a necessidade de captar com precisão informações detalhadas acerca da morfologia das partículas, o que,

geralmente, determina a qualidade do produto, bem como a sua distribuição de tamanho. No entanto, a pesquisa sistemática sobre esse processo encontra-se em um estado de estagnação devido às dificuldades experimentais encontradas.

As propriedades do produto formado podem ser ajustadas alterando as condições de funcionamento da chama, como sua temperatura máxima, composição do gás precursor e o tempo de residência a uma temperatura elevada (JOHANNESSEN et al., 2004). Assim, é importante focar no desenvolvimento do reator de chama, visto que este é capaz propiciar uma maior taxa de produção tornando, dessa maneira, o processo mais viável.

No processo de síntese de nanopartículas de óxidos metálicos, o tempo de residência e a temperatura da chama devem ser suficientes para transformar os precursores voláteis em moléculas de óxido e para atingir a estrutura desejada das partículas formadas pelo processo de colisão/coalescência. Além disso, a exposição à alta temperatura pode provocar uma diminuição da área superficial da partícula na etapa de sinterização. Contudo, isto pode ser evitado utilizando uma zona de arrefecimento. Nesse caso, a redução de algumas centenas de graus pode ser suficiente devido à forte influência da temperatura sobre a sinterização de agregados por difusão no estado sólido e difusão superficial (JOHANNESSEN et al., 2004).

Um grande desafio enfrentado pela indústria está relacionado ao fato de que reatores de chama são geralmente construídos para a fabricação de um único produto, enquanto que a possibilidade de modificar parâmetros operacionais do reator, incluindo a temperatura, a proporção combustível-para-oxidante e a composição do precursor ainda é limitada. É, portanto, importante desenvolver reatores de chama que permitam uma grande gama de parâmetros de crescimento e que podem ser facilmente escalados, especificamente para a produção de nanomateriais avançados (KONG; SHAN; JU, 2010; SCHIMMOELLER; PRATSINIS; BAIKER, 2011; ZHANG, 2011).

### 2.3 MODELAGEM DE REATORES DE CHAMA DE DIFUSÃO

A produção industrial de nanopartículas a partir do processo de chama começou por volta de 1940, ao passo que os primeiros estudos sistemáticos foram publicados apenas 30 anos depois por Ulrich e colaboradores (1976). Inicialmente, as pesquisas foram impulsionadas pelo interesse em pigmentos, agentes de reforço e sílica (GRÖHN, 2014).

Reatores de chama que são alimentados por combustíveis gasosos são, conforme mencionado anteriormente, divididos em duas classes: reatores de chama pré-misturada e reatores de chama de difusão. Em reatores de chama pré misturada, onde os reagentes são misturados antes de entrar na zona de reação, as concentrações das espécies químicas, a pressão e a temperatura do gás ao final do processo de combustão e as características da chama (como a velocidade de queima, por exemplo) são facilmente determinadas, visto que as condições físicas e químicas do processo já foram previamente especificadas. Por outro lado, no caso das chamas de difusão, os reagentes são alimentados separadamente e misturam-se na mesma região em que ocorre a reação de combustão. Ou seja, a combustão ocorre na interface entre o gás combustível e o gás oxidante e, assim, o processo de queima depende mais da taxa de mistura do que dos processos químicos envolvidos. Por esta razão, as características das chamas de difusão são particularmente dependentes da fluidodinâmica do processo (TSUJI, 1982).

Diversos estudos experimentais avaliando a síntese de nanopartículas em reatores de chama de difusão foram realizados (JANG, 2001; JANG; KIM, 2001; KARAN et al., 2009; PRATSINIS, 1998; WEGNER; PRATSINIS, 2003). Contudo, alguns fundamentos do processo ainda não são totalmente compreendidos. Dessa forma, estudos avançados sobre as características que afetam a formação e o crescimento das nanopartículas são necessários devido à complexidade dos processos envolvidos e a necessidade da incorporação destes produtos no mercado com uma produção rentável e em larga escala. Nesse sentido, ferramentas de engenharia, tais como design do reator e fluidodinâmica computacional (CFD), são necessárias para aperfeiçoar as propriedades do processo e as características das nanopartículas formadas (JOHANNESSEN et al., 2004).

Os modelos desenvolvidos devem representar com precisão todos os mecanismos importantes que influenciam a formação das partículas e o seu crescimento, bem como produzir previsões úteis e elucidar os fenômenos subjacentes que afetam as características do produto. Simplificações adequadas, no entanto, devem ser feitas para limitar o custo computacional. O modelo validado pode, então, ser usado para determinar a geometria ideal do reator e as condições ótimas de processo para a aplicação desejada.

Uma série de estudos devem ser realizados para desenvolver um modelo que represente o reator ideal para o aumento de escala de produção e que ao mesmo tempo preserve as características das nanopartículas (GRÖHN, 2014). A precisão do modelo utilizado está

diretamente relacionada ao custo computacional. Dessa forma, um nível adequado de detalhes deve ser selecionado com base nos objetivos do estudo numérico. Em geral, para uma melhor performance do modelo, é fundamental que as aproximações aplicadas sejam válidas para as condições de contorno investigadas, bem como consistentes com os dados experimentais.

Os modelos podem ser classificados, dentre outros aspectos, de acordo com a análise temporal a ser realizada (estacionária, dinâmica) e com as dimensões consideradas (1D, 2D e 3D). No caso em que os gradientes radiais no reator investigado são negligenciáveis, modelos unidimensionais podem ser aplicados, permitindo investir os recursos computacionais no estudo avançado de outras etapas envolvidas no processo (MEHTA et al., 2010). Analogamente, se os gradientes radiais são significativos, porém homogêneos em relação às coordenadas cilíndricas ou cartesianas, modelos bidimensionais podem ser utilizados (GRÖHN et al., 2011; WANG; GARRICK, 2005; YU; LIN; CHAN, 2008). E, nos casos em que as estruturas tridimensionais devem ser levadas em consideração, modelos tridimensionais devem ser utilizados (DAS; GARRICK, 2010). Visto que reatores de chama são operados continuamente, fenômenos de *start-up* podem ser desconsiderados (GRÖHN, 2014).

Wang e Garrick (2005) avaliaram, através de simulações numéricas bidimensionais, a síntese de partículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em um reator de chama, obtendo dados do comportamento do escoamento que indicam que o diâmetro médio das partículas aumenta com o aumento da concentração inicial de precursor. Similarmente, Yu; Lin e Chan (2008) desenvolveram um modelo computacional combinando fluidodinâmica computacional com estudos de cinética da partícula a fim de investigar a síntese de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) em reatores de chama de difusão bidimensional. Widiyastuti e colaboradores (2009) concluíram em seu estudo numérico da síntese de nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) que o aumento da vazão de gás contribui para a diminuição do diâmetro das partículas. Sung; Raman e Fox (2011) observaram que as características dos aglomerados de partículas de tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) obtidas ao final do processo de síntese em reator de chama de difusão dependem, principalmente, da concorrência entre as etapas de coagulação e coalescência.

### 2.3.1 Design de reatores de chama de difusão

Assim como em outros processos, a dinâmica dos reatores de chama e as propriedades das nanopartículas dependem de propriedades físicas e químicas, englobando dez ordens de grandeza na escala de comprimento (de Ångstroms, para as estruturas atômicas, a metros, para o tamanho do reator) e quinze ordens de grandeza na escala de tempo (de femtosegundos, para as oscilações dos átomos na superfície da partícula, a segundos, para o tempo de residência no reator) (BUESSER; GRÖHN, 2012).

Modelos para diferentes escalas de comprimento e tempo podem ser distinguidos em modelos contínuos, de mesoescala, de dinâmica molecular e de mecânica quântica que, de maneira complementar, fornecem uma série de informações sobre o processo (SCHAEFER; HURD, 1990).

Modelos contínuos, como os utilizados na mecânica dos fluidos, fornecem informações importantes acerca dos perfis de temperatura e velocidade e tempo de residência no reator, por exemplo (GRÖHN et al., 2011). Modelos de mesoescala descrevem, dentre outros aspectos, os aglomerados formados e elucidam a evolução da morfologia das partículas nas etapas de coagulação e sinterização (EGGERSDORFER et al., 2011). Modelos de dinâmica molecular fornecem uma visão detalhada das taxas de sinterização e outros mecanismos em função do tamanho de partícula e composição de fases, sendo muito utilizados em balanços populacionais (BUESSER; GRÖHN; PRATSINIS, 2011; KOPARDE; CUMMINGS, 2008). Já modelos de mecânica quântica são aplicados para descrever os campos de força (MATSUI; AKAOGI, 1991) e para determinar propriedades termoquímicas e mecanismos de reação (WEST et al., 2007), por exemplo.

### 2.3.2 Modelos contínuos

Em geral, modelos contínuos negligenciam a natureza discreta de átomos, moléculas ou partículas e dependem das propriedades macroscópicas do material. Dessa forma, é possível simular escalas de comprimento compatíveis com o tamanho dos reatores e fornecer informações a respeito dos campos de temperatura, velocidade e concentração de partículas (BUESSER; GRÖHN, 2012). Além disso, os modelos contínuos também podem ser aplicados para descrever detalhadamente a cinética das reações dos precursores a fim de identificar etapas limitantes e promover melhores taxas de formação de

partículas (auxiliando na obtenção de dados para os modelos de balanço populacional) (SWIHART; GIRSHICK, 1999) e também descrever as nanopartículas formadas através da resolução das equações de Navier-Stokes (KIRCHHOF; SCHMID; PEUKERT, 2009).

### 2.3.3 Reatores de chama e fluidodinâmica computacional

Modelos de reatores de chama baseados em Fluidodinâmica Computacional (CFD) são utilizados para simular escoamentos laminares e turbulentos, perfis de temperatura e concentração de partículas, representando, dentre outros aspectos, a geometria do reator, as reações químicas e a dinâmica das partículas.

Os modelos que descrevem a complexa interação do escoamento turbulento em reatores de chama podem ser divididos em: (a) o sistema matemático que descreve a evolução da partícula em um sistema gasoso não homogêneo; e (b) a aproximação adicional necessária para avaliar este sistema matemático na presença de turbulência. A simulação de um reator de chama requer, dessa forma, métodos de escala contínua para descrever a fluidodinâmica, onde equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia são resolvidas (FOX, 2006); e equações termoquímicas para representar a formação das nanopartículas e descrever o transporte das espécies químicas (RAMAN; FOX, 2016).

O custo computacional muitas vezes é determinado pela solução das equações de transporte das espécies químicas e, assim, a maioria das simulações envolvendo reatores de chama em escoamentos turbulentos utilizam modelos simplificados para representar a química do processo. Porém, associado à diferença no custo computacional, existem grandes diferenças na quantidade de detalhes que podem ser preditos na descrição química do modelo aplicado. Consequentemente, uma variedade de métodos para lidar com as reações químicas tem sido utilizados na literatura (JENNY; ROEKAERTS; BEISHUIZEN, 2012).

As equações de transporte, sob a forma de equações diferenciais parciais, podem, em princípio, ser diretamente resolvidas usando técnicas de discretização numérica, sendo chamadas de simulações numéricas diretas (*Direct Numerical Simulations* - DNS). DNS são ferramentas eficientes na previsão de processos físico-químicos consistentes com as equações básicas que descrevem os fenômenos de interesse, resolvendo todas as escalas de comprimento e tempo (BUESSER; GRÖHN, 2012). Em relação aos reatores de chama, DNS são comumente utilizadas para determinar as frequências de colisão e a cinética de aglomeração das partículas (EGGERSDORFER;



PRATSINIS, 2014; MULHOLLAND et al., 1988; ZHANG et al., 2012), através da simulação de sua trajetória baseada nas equações de Langevin (ERMAK; BUCKHOLZ, 1980) e Monte-Carlo (AKHTAR; LIPSCOMB; PRATSINIS, 1994; PIERCE; SORENSEN; CHAKRABARTI, 2006). No entanto, problemas industrialmente relevantes requerem uma ampla gama de escalas de tempo e de comprimento, que aumentam com o aumento do número de Reynolds (RAMAN; FOX, 2016). Assim, tendo em vista que reatores de chama em escala industrial operam em regimes altamente turbulentos, devido às altas taxas de fluxo requeridas no processo (XIONG; PRATSINIS, 1991), a utilização de DNS apresenta-se inviável devido às dimensões espaciais e aos mecanismos físicos envolvidos, levando em conta que a gama de escalas determina o número de elementos de uma malha computacional (OUVRARD et al., 2008).

Visto isso, tem-se utilizado maneiras de reduzir a gama de escalas envolvidas e, conseqüentemente, os custos computacionais. Simulações de grandes escalas (*Large-eddy simulations* - LES) propõem uma filtragem espacial, onde as características de grande escala são resolvidas explicitamente mas, por outro lado, as flutuações de pequena escala são modeladas para reduzir o tempo computacional necessário para a resolução do problema (BUESSER; GRÖHN, 2012). Na simulação envolvendo reatores de chama, LES é muito utilizada para avaliar as características de evolução do escoamento em larga escala e avaliar diferentes aspectos da interação entre as fases como, por exemplo, dispersão, evaporação e composição das fases (JENNY; ROEKAERTS; BEISHUIZEN, 2012). No entanto, LES possuem um elevado custo computacional, levando em conta a necessidade de algoritmos sofisticados para estudos paramétricos em fluxos multifásicos (SUNG et al., 2014). Embora essa abordagem seja útil em casos onde os fluxos são controlados por grandes escalas, os processos de reação em pequena escala, como combustão e formação de partículas, não são igualmente representados, indicando que LES seja menos adequada para o caso de reatores de chama de difusão.

Assim, com o aumento na capacidade de processamento de dados e com a necessidade de melhor representar as complexidades do processo de formação das nanopartículas e os processos de menor escala, modelos de turbulência baseados nas equações médias de Navier-Stokes, conhecidos como *Reynolds-averaged Navier-Stokes* (RANS) têm sido amplamente utilizados na elaboração dos modelos matemáticos (BOLLA et al., 2014; DEBONIS, 2007; KIRCHHOF; SCHMID; PEUKERT, 2009).

A utilização das equações de RANS ao invés de LES representa um grande desafio na modelagem de escoamentos turbulentos envolvendo processos de combustão, visto que nesta abordagem fenômenos de pequena ou grande escala não são explicitamente representados, sendo os resultados, portando, sensíveis à muitos parâmetros do modelo (RAMAN; FOX, 2016). Por outro lado, o custo computacional envolvido nas simulações utilizando RANS, comparadas às que utilizam LES, é muito menor. Conseqüentemente, continua a ser a ferramenta mais utilizada para o projeto e para a simulação de geometrias complexas (ZHONG et al., 2012). Embora os modelos de RANS sejam válidos apenas para alguns tipos de escoamentos, estes ainda podem representar adequadamente os fenômenos mais importantes que afetam a formação de partículas e o comportamento do reator, principalmente quando associados a modelos estatísticos, como as funções densidade de probabilidade (*Probability Density Function* PDF) (JOHANNESSEN; PRATSINIS; LIVBJERG, 2000).

### 2.3.4 Modelos de turbulência

Os escoamentos turbulentos são caracterizados pelas flutuações nos campos de velocidade. Essa combinação de flutuações transporta grandezas como quantidade de movimento, energia e concentração das espécies químicas e também provocam as flutuações destas grandezas. Uma vez que estas flutuações possam ser de pequena escala e alta frequência, o custo computacional associado a simulação dos cálculos de engenharia é elevado.

Na abordagem que utiliza modelos de turbulência baseados nas equações médias de Navier-Stokes (RANS), as variáveis das equações exatas de Navier-Stokes são decompostas em componentes médios (*ensemble-averaged* ou *time-averaged*) e componentes flutuantes (*fluctuating components*), resultando em um conjunto modificado de equações que são computacionalmente menos dispendiosas para resolver. No entanto, as equações modificadas contêm variáveis desconhecidas adicionais e, para determinar essas variáveis, modelos de turbulência são necessários (FLUENT, 2011).

Na literatura, nenhum modelo específico de turbulência é universalmente aceito como sendo superior para todas as classes de problemas. A escolha do modelo de turbulência irá depender de diversas considerações, tais como: os fenômenos físicos envolvidos no escoamento, o nível de precisão necessária, os recursos computacionais e a quantidade de tempo disponível para a simulação.

Considerando as capacidades e as limitações dentre os modelos disponíveis, modelos de turbulência de duas equações permitem a resolução das escalas de tempo e de espaço através de equações de transporte distintas. O modelo  $k$ - $\epsilon$  padrão (*standard k- $\epsilon$* ) faz parte desta classe de modelos e tem sido muito aplicado nos estudos de escoamento desde que foi proposto por Launder; Reece e Rodi (2006). Robustez, economia e precisão razoável para uma ampla gama de fluxos turbulentos justificam sua popularidade em simulações de transferência de calor e quantidade de movimento. É um modelo semi-empírico, cuja derivação das equações baseia-se em considerações fenomenológicas e empirismo (FLUENT, 2011). O modelo padrão (LAUNDER; REECE; RODI, 2006) baseia-se em modelos de equações de transporte de energia cinética ( $k$ ) e sua taxa de dissipação ( $\epsilon$ ). A equação de transporte para  $k$  é derivada da equação exata, enquanto a equação de transporte para  $\epsilon$  é obtida através de estudos físicos. Na derivação do modelo  $k$ - $\epsilon$ , assume-se que o fluxo é completamente turbulento e os efeitos de viscosidade molecular são insignificantes. O modelo  $k$ - $\epsilon$  padrão é, portanto, válido apenas para fluxos puramente turbulentos (FLUENT, 2011). Assim, modificações foram introduzidas a fim de melhorar o seu desempenho: o modelo RNG  $k$ - $\epsilon$  (YAKHOT; ORSZAG, [s.d.]) e o modelo *Realizable*  $k$ - $\epsilon$  (SHIH et al., 1995).

O modelo RNG  $k$ - $\epsilon$  foi modificado utilizando uma técnica estatística chamada teoria do grupo de renormalização (*Renormalization Group* – RNG), onde os seguintes refinamentos foram realizados: adição de um termo na equação de  $\epsilon$ , melhorando assim a precisão de fluxos intensos; inclusão dos efeitos de torção (*swirl*); uma fórmula analítica para o cálculo do número de Prandtl; e uma fórmula analítica para a viscosidade efetiva, tornando o modelo eficiente para baixos número de Reynolds.

Já o modelo *Realizable*  $k$ - $\epsilon$  difere do modelo padrão em dois pontos importantes: apresenta uma formulação alternativa para a viscosidade turbulenta e uma equação de transporte modificada para a taxa de dissipação  $\epsilon$ . O termo *Realizable* relaciona-se à resolução de algumas restrições matemáticas sobre as tensões de Reynolds, de acordo com a física dos fluxos turbulentos (FLUENT, 2011).

Dado que o modelo *Realizable*  $k$ - $\epsilon$  é relativamente novo, ainda não está claro exatamente em que circunstâncias este supera o modelo RNG. No entanto, estudos preliminares mostraram que o modelo *Realizable*  $k$ - $\epsilon$  proporciona o melhor desempenho comparado às outras versões do modelo  $k$ - $\epsilon$  para diversas configurações de escoamentos.

Visto isso, o modelo *Realizable*  $k-\varepsilon$  tem sido mais recomendado em relação aos modelos standard e RNG (SPALDING, 2007).

### 2.3.5 Transporte das espécies químicas

A modelagem da formação das nanopartículas no reator é, geralmente, definida pelas equações de Arrhenius (Athanasios; Grass e Stark, 2010; Eggersdorfer e Pratsinis, 2014; Teoh; Amal e Mädler, 2010; Ulrich, 2007; Ulrich; Milnes e Subamian 1976). Contudo, estas nem sempre estão facilmente disponíveis e podem não ser necessárias às altas temperaturas do processo de combustão, em regime turbulento, onde as reações são limitadas pela transferência de massa. Dessa forma, a combustão é frequentemente simulada separadamente da etapa formação das nanopartículas, visto que esta última etapa pode ser muito mais lenta do que a oxidação do combustível (GRÖHN, 2014).

Nos processos de combustão, as taxas de conversão de combustível e precursor são definidas pelo estado de mistura e pelas reações cinéticas. Portanto, diferentes abordagens de modelagem devem ser aplicadas, dependendo do tipo de reator de chama (GRÖHN, 2014). Na chama de difusão, a velocidade de reação química é geralmente muito mais rápida do que a velocidade de difusão do gás. Consequentemente, as reações químicas ocorrem em uma faixa estreita entre o gás combustível e o gás oxidante. As concentrações de combustível e oxidante são muito baixas na zona de reação; sendo assim, a taxa de combustão é controlada pela velocidade na qual o combustível e oxidante fluem para a zona de reação. Assim, no caso em que as reações químicas são consideradas infinitamente rápidas, a zona de reação torna-se muito pequena e as concentrações de combustível e oxidante tornam-se mínimas na superfície da chama (TSUJI, 1982).

A primeira análise detalhada e bem sucedida de uma chama de difusão foi realizada por Burke e Schumann (1928). Os autores obtiveram previsões bastante precisas acerca da altura e da forma da chama e abriram portas para futuros estudos sobre as taxas de transferência de calor e consumo de combustível. Diversos autores realizaram investigações numéricas acerca da reação de síntese de nanopartículas em fase gasosa. Koch e Friedlander (1990) realizaram uma primeira tentativa de investigar simultaneamente a coagulação e a coalescência das partículas sem considerar influência da forma das partículas na taxa de colisão, caracterizando o aglomerado formado não só pelo seu volume, mas também pela sua área de superfície. Estudos abordando diferentes designs de reatores chama de difusão para a

síntese de nanopartículas foram realizados a fim de avaliar a possibilidade de operação com maiores vazões de gás e da utilização de gases inertes para evitar a deposição das partículas, além de avaliar parâmetros experimentais responsáveis pelo controle do tamanho das partículas formadas (BRIESEN; FUHRMANN; PRATSINIS, 1998; JANG, 2001; SETO et al., 1997).

As reações químicas ocorrem apenas quando a mistura está completa ao nível molecular (BILGER, 1989). Sendo assim, tanto os reatores de chamas pré-misturadas como nos de chama não pré-misturadas podem ser modelados utilizando as funções estatísticas densidade de probabilidade (PDF) (POPE, 1985). As funções estatísticas densidade de probabilidade de uma grandeza escalar conservada descrevem o estado da mistura do fluido, onde a taxa de mistura molecular é dada pela dissipação escalar (*scalar dissipation*) (BILGER, 1989).

Em geral, os modelos PDF utilizam valores médios para reduzir o custo computacional associado à resolução das equações que determinam o estado termoquímico e/ou hidrodinâmico de um sistema de reação (FLUENT, 2011). Visto que no processo de combustão em reatores de chama de difusão as reações químicas podem ser consideradas infinitamente rápidas, a termoquímica pode ser reduzida a um único parâmetro: a fração de mistura (FLUENT, 2011). Nessa abordagem, a combustão é simplificada a um problema de mistura, onde as dificuldades associadas às taxas de reação não-lineares são evitadas, permitindo, dessa forma, resolver as reações químicas e de formação de partículas simultaneamente (STROBEL et al., 2006). Uma vez misturada, a composição química pode ser modelada em estado de equilíbrio químico utilizando o modelo de equilíbrio (BILGER, 1989).

Gröhn (2014) descreveu a formação de nanopartículas de sílica em reatores de chama de difusão sem parâmetros ajustáveis, assumindo a hipótese de combustão limitada pela mistura. Utilizando o modelo de mistura, Teleki et al., (2008) mostraram que, em reatores de chamas de difusão alimentados com hidrocarbonetos e ar, a razão de combustível utilizada, que é uma função da fração de mistura, pode ser usada para prever a fração mássica das espécies bem como o comportamento do perfil de temperatura no reator. Da mesma forma, Pratsinis; Zhu e Vemury, (1996) alcançaram em seu estudo numérico uma boa concordância com os dados experimentais ao comparar os resultados obtidos para a concentração das espécies e perfil de temperatura, utilizando o modelo de equilíbrio. Johannessen, Pratsinis e Livbjerg, (2001, 2000) fizeram uma análise computacional das etapas de

coagulação e coalescência na síntese de nanopartículas de óxido de titânio e nanopartículas de alumina, prevendo a variação da área superficial e da forma das partículas variando as condições de síntese. Strobel e Pratsinis (2007) observaram que o diâmetro médio das partículas aumenta com o aumento da concentração de precursor em reatores de chama de difusão. Ao ajustar a taxa de formação e crescimento das nanopartículas, os autores obtiveram uma boa concordância com os dados experimentais ao avaliar os diâmetros das nanopartículas produzidas.

## 2.4 LENTES AERODINÂMICAS

A produção de nanopartículas em fase gasosa, bem como sua manipulação e deposição, são essenciais na síntese de nanomateriais estruturados e no desenvolvimento de processos industriais baseados em nanotecnologia (WEGNER et al., 2006).

A fabricação de filmes finos e dispositivos funcionais pela deposição direta das nanopartículas provenientes da fase gasosa é uma abordagem promissora permitindo, por exemplo, a integração das complexas capacidades de detecção e análise em plataformas microfabricadas. Técnicas de síntese em reatores de chama garantem a produção de nanopartículas em larga escala e são potencialmente adequadas para este objetivo. No entanto, não apresentam um controle refinado sobre a resolução lateral dos revestimentos, condições de processamento mais amenas (evitando altas temperaturas), baixa contaminação e compatibilidade com processos de microfabricação (WEGNER et al., 2012).

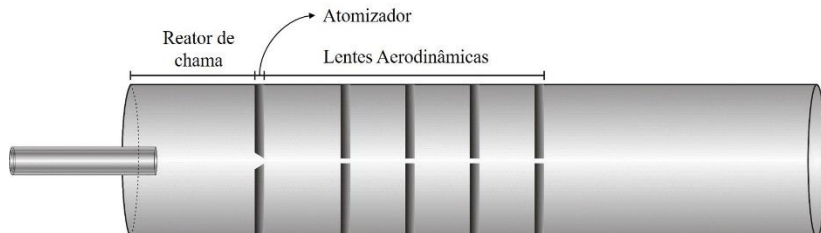
A síntese de nanopartículas na fase gasosa geralmente não produz partículas monodispersas, mas uma distribuição de tamanhos que depende, principalmente, das condições de síntese do reator. Para muitas aplicações, no entanto, um refinamento do tamanho das partículas é desejado. A capacidade de classificar nanopartículas na fase gasosa diretamente após a sua síntese em termos de tamanho ou geometria e depositá-las com elevada resolução lateral é, dessa forma, de grande importância (WEGNER et al., 2006).

Nesse aspecto, técnicas de expansão do fluxo apresentam vantagens que auxiliam a deposição de filmes nanoestruturados, favorecendo a manipulação e o posicionamento das nanopartículas pela exploração das propriedades de inércia das mesmas (MAZZA et al., 2005; MILANI et al., 2001). Em particular, o uso de lentes aerodinâmicas (LIU et al. 1995 a, b) permite um controle da distribuição

mássica e da deposição das nanopartículas, mantendo elevadas taxas de produção (PISERI; TAFRESHI; MILANI, 2004).

Na utilização de lentes aerodinâmicas, conhecida como etapa de focalização, um feixe de partículas é obtido através da expansão de uma suspensão de partículas da corrente gasosa através de um único ou de múltiplos orifícios, também chamados de constrições, passando de um ambiente a pressão atmosférica a um ambiente de baixa pressão ou até mesmo vácuo (ZHANG et al., 2002). O direcionamento do feixe de nanopartículas formado permite a fabricação de nanomateriais com elevada resolução lateral, além da incorporação em substratos inorgânicos e poliméricos microfabricados (CARBONE et al., 2007; CORBELLI et al., 2011; MÄDLER et al., 2006; MARELLI et al., 2010). A Figura 3 apresenta o esquema geral de funcionamento obtido entre o acoplamento das técnicas de síntese em reator de chama e direcionamento das partículas através da utilização do sistema aerodinâmico.

Figura 3 – Esquema geral de funcionamento do acoplamento de um reator de chama a um sistema de lentes aerodinâmicas.



Fonte: Elaborado pela autora.

As primeiras tentativas de se concentrar partículas por meio de expansões do fluxo foram feitas por Israel e Friedlander (1967) e Murphy e Sears (1964). Contudo, o grande desenvolvimento no direcionamento de partículas é atribuído aos trabalhos desenvolvidos por Liu et al, (1995 a, b). Os autores foram os primeiros a produzir um fluxo enriquecido de partículas usando apenas efeitos aerodinâmicos, no caso placas finas com orifícios, a fim de manipular a distribuição espacial das partículas e promover sua expansão no jato livre. Além disso, os pesquisadores demonstraram que o desempenho das lentes é insensível à espessura do orifício utilizado e que os efeitos do

movimento Browniano são insignificantes, mesmo em condições de alto vácuo.

Nos últimos anos, nanofilmes finos formados a partir de nanopartículas geradas na fase gasosa foram amplamente utilizados como sensores de gás (MÄDLER et al., 2006; BARBORINI et al., 2008), supercapacitores (BONGIORNO et al., 2006; DIEDERICH et al., 1999), eletrodos de bateria (LEE et al., 2008; OCHS et al., 2011), células de combustível (ATHANASSIOU; GRASS; STARK, 2010) e suportes de gravação magnética de alta densidade (QIU et al., 2005).

Intensos esforços têm se concentrado no desenvolvimento de tecnologias capazes de produzir, manipular e depositar nanopartículas com elevadas taxas de produção (WEGNER et al., 2006). Nesse sentido, o aprimoramento das técnicas de manipulação aerodinâmica para diferentes métodos de síntese está abrindo novas perspectivas para a integração da produção de nanopartículas em fase gasosa (MAZZA et al., 2005).

Apesar de diversas investigações experimentais terem sido realizadas (ATHANASSIOU; GRASS; STARK, 2010; CORBELLI et al., 2011; DELLA FOGLIA et al., 2014; MCDANIELS; CONTINETTI; MILLER, 2003; PISERI; TAFRESHI; MILANI, 2004), poucos estudos envolvendo a modelagem e simulação da utilização de lentes aerodinâmicas foram desenvolvidos, principalmente quando se trata da combinação deste sistema aos reatores de chama. Milani et al. (2001) avaliaram a síntese de nanofilmes finos de carbono utilizando expansões supersônicas e concluíram em seus estudos que o espaçamento entre o mecanismo de foco e a entrada do bocal é o principal parâmetro de controle para a seleção de partículas. Wang et al. (2005) avaliaram a performance e propuseram um modelo matemático para representar um sistema de lentes aerodinâmicas utilizado para focar nanopartículas menores do que 30 nm. Lee; Yi e Lee (2003) avaliaram, através de estudos numéricos, o direcionamento de partículas à pressão atmosférica. Wegner et al. (2012) relatam a fabricação eficiente, com elevadas taxas de produção, de nanofilmes funcionais pela combinação das técnicas de reator de chama (FSP) com expansão supersônica.

Assim, visto que propósito final da abordagem nanotecnológica é, além de proporcionar novos processos de produção, complementar as tecnologias atuais, o desenvolvimento de um modelo matemático que represente a fluidodinâmica da formação das nanopartículas em um reator de chama de difusão acoplado a um sistema de lentes aerodinâmicas, a fim de otimizar sua deposição e coleta, além de proporcionar novas estratégias de solução, pode contribuir para o



avanco na seleção de modelos computacionais para aplicações específicas.

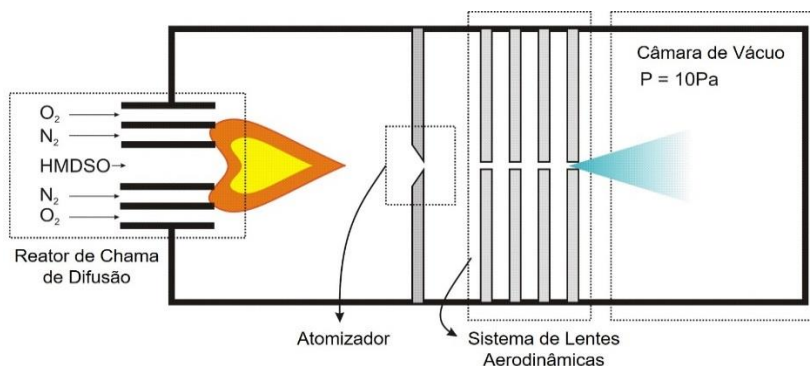
### 3.0 MODELAGEM MATEMÁTICA

Nesta seção serão apresentadas as equações utilizadas na simulação numérica dos processos de transferência de quantidade de movimento, calor e massa em um reator de chama de difusão acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas. Primeiramente, será feita a descrição do problema e a apresentação do mecanismo avaliado. Em seguida, será feita a descrição da modelagem matemática desenvolvida para a obtenção do comportamento fluidodinâmico do processo de formação e direcionamento das nanopartículas. E, por fim, serão apresentadas as equações para conservação de massa, quantidade de movimento, energia e transporte das frações de mistura.

#### 3.1 DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

O sistema avaliado é formado pelo acoplamento de um reator de chama de difusão, para a geração das nanopartículas, a um sistema de lentes aerodinâmicas, para o direcionamento das nanopartículas, conforme apresentado na Figura 4. A configuração do reator de chama de difusão foi baseada nos estudos experimentais desenvolvidos por Mueller et al. (2004) ao passo que o desenvolvimento do sistema de lente aerodinâmicas foi baseado na investigação de Wegner et al. (2012).

Figura 4 - Reator de chama de difusão acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Mueller et al. (2004) avaliaram a síntese de nanopartículas de sílica para a formação de nanocompósitos poliméricos em um reator de chama de difusão. As nanopartículas foram sintetizadas a taxas de 9 e 17 g/h através da oxidação de hexametildissiloxano (HMDSO). Os autores avaliaram parâmetros como perfis de temperatura e conversão combustível e o efeito da variação da taxa de alimentação de oxidante (2,5 – 22,7 l/min) sobre as nanopartículas produzidas.

O reator de chama de difusão é formado por um queimador axissimétrico que consiste em três cilindros concêntricos, onde são alimentados, de dentro para fora, a corrente de combustível composta por nitrogênio, metano e HMDSO ( $N_2/CH_4/HMDSO$ ), gás inerte (nitrogênio/ $N_2$ ) e gás oxidante (oxigênio/ $O_2$ ) (MUELLER et al., 2004). A alimentação de nitrogênio no segundo tubo é feita a fim de auxiliar na dispersão das partículas e evitar sua deposição na base do reator (KAMMLER; PRATSINIS, 2000). As dimensões do reator de chama estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Dimensões do reator de chama de difusão.

<b>Contorno</b>	<b>Dimensão</b>
Diâmetro interno/externo do tubo 1	0 – 4,8 (mm)
Diâmetro interno/externo do tubo 2	5,6 – 6,4 (mm)
Diâmetro interno/externo do tubo 3	7,3 – 9 (mm)
Comprimento dos tubos do queimador	0,13 (m)
Comprimento do reator	0,63 (m)
Raio do reator	0,07 (m)

Fonte: Elaborado pela autora.

Para formar o sistema aerodinâmico, um atomizador de bocal cônico (*quenching nozzle*) é acoplado ao reator de chama a fim de separar os ambientes a alta/baixa temperatura e pressão e guiar a chama, ocorrendo a expansão do fluxo. Após o atomizador, o aerossol formado é encaminhado ao sistema de lentes aerodinâmicas, onde as partículas serão concentradas/focalizadas a um feixe através de uma série de constrições e, então, coletadas em uma câmara de baixa pressão.

A influência do diâmetro do atomizador na fluidodinâmica do processo foi avaliada através de três aberturas cônicas distintas: 1,4  $\times$  5,0 mm; 1,7  $\times$  5,0 mm e 2,0  $\times$  5,0 mm, considerando uma distância atomizador – queimador de 30 mm. Cada lente consiste em uma placa com um orifício central de 3,0 mm de diâmetro e 2,0 mm de espessura, e

o seu efeito no escoamento foi avaliado através da variação do número de lentes, considerando zero, uma, duas, três e quatro lentes. A primeira lente é posicionada a 75 mm acima do atomizador enquanto as outras lentes são posicionadas com 28 mm de distância entre si. As variações geométricas propostas neste trabalho foram baseadas no trabalho desenvolvido por Wegner et al. (2012). As condições de contorno utilizadas na modelagem do processo, bem como detalhes da geometria e da malha computacional serão apresentadas nos próximos capítulos.

### 3.1.1 Cinética da formação de sílica a partir da oxidação de hexametildissiloxano (HMDSO)

Apesar do uso frequente deste precursor na indústria para a síntese de nanomateriais, na literatura são encontradas informações muito limitadas sobre sua cinética e as reações termoquímicas envolvidas no processo de combustão. Chagger et al., (1996) investigaram a combustão de HMDSO em reator de chama de difusão propondo um mecanismo de reação composto por 12 reações para a formação de  $\text{SiO}_2$ , conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Mecanismo de formação de  $\text{SiO}_2$  em reator de chama de difusão pela oxidação de HMDSO/ $\text{CH}_4$

	Reação	Constantes de Arrhenius		
		A	n	$E_a$
1	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O} + \text{OH} = 2\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} + \text{H}$	$9,6 \cdot 10^{12}$	2	100
2	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O} + \text{O}_2 = 2\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} + \text{O}$	$6,0 \cdot 10^{13}$	0	261
3	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O} + \text{HO}_2 = 2\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} + \text{OH}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	0	103
4	$\text{C}_3\text{H}_9\text{SiO} + \text{CH}_4 = 3\text{CH}_3 + \text{SiO} + \text{CH}_4$	$8,7 \cdot 10^{12}$	0	0
5	$\text{SiO} + \text{HO}_2 = \text{HSiO} + \text{O}_2$	$5,27 \cdot 10^{12}$	0	34,3
6	$\text{SiO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HSiO} + \text{OH}$	$2,84 \cdot 10^{15}$	0	105
7	$\text{SiO} + \text{OH} = \text{HSiO} + \text{O}$	$2,88 \cdot 10^{14}$	0	87,9
8	$\text{SiO} + \text{H}_2 = \text{HSiO} + \text{H}$	$1,31 \cdot 10^{15}$	0	90
9	$\text{SiO} + \text{H} + \text{CH}_4 = \text{HSiO} + \text{CH}_4$	$1,74 \cdot 10^{11}$	0	11,6
10	$\text{SiO} + \text{OH} = \text{SiO}_2 + \text{H}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	0	5,7
11	$\text{SiO} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{O}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0	6,5
12	$\text{SiO} + \text{O} + \text{CH}_4 = \text{SiO}_2 + \text{CH}_4$	$2,5 \cdot 10^{15}$	0	4,37

Fonte: CHAGGER et al., (1996).

As constantes de velocidade são expressas através da equação de Arrhenius modificada (Equação 3.1).

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.1)$$

onde  $k$  é a constante de velocidade,  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura.

### 3.2 EQUAÇÕES DE CONSERVAÇÃO

Nesta seção serão apresentadas as equações utilizadas no software Fluent 14.0 para a simulação numérica do sistema formado pelo reator de chama de difusão acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas. Os fenômenos referentes ao transporte das espécies foram modelados segundo as equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia. Equações adicionais foram utilizadas para o cálculo da fração de mistura e sua variância e para representar o fluxo turbulento. Na elaboração das equações do modelo, as seguintes hipóteses foram assumidas:

1. Gás ideal;
2. Coordenadas cartesianas;
3. escoamento bidimensional;
4. Fluxo turbulento;
5. Efeitos de viscosidade molecular insignificantes;
6. Fluido compressível;
7. Difusividades iguais para todas as espécies;
8. Regime de escoamento estacionário;
9. A formação das nanopartículas depois da vaporização e da combustão do precursor na chama e sua dinâmica não possuem influência significativa sobre o escoamento.

#### 3.2.1 Conservação da Massa

A equação para a conservação da massa global é aplicada sobre todo o domínio a fim de assegurar a continuidade do escoamento:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (3.2)$$

Para escoamentos compressíveis, a densidade ( $\rho$ ) é avaliada através da equação de estado para gases ideais:

$$\rho = \frac{p_{op} + p}{\frac{R}{M_w} T} \quad (3.3)$$

onde  $p_{op}$  é a pressão de operação,  $p$  é a pressão estática local relativa a pressão de operação,  $R$  representa a constante universal dos gases e  $M_w$  é a massa molar. A temperatura,  $T$ , é calculada a partir da equação de energia.

### 3.2.2 Conservação da Quantidade de Movimento

As equações de Navier Stokes foram utilizadas para a obtenção dos campos de velocidade:

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} \quad (3.4)$$

onde  $p$  é a pressão estática local,  $\vec{g}$  é a aceleração da gravidade e  $\bar{\tau}$  é o tensor tensão dado por:

$$\bar{\tau} = \mu \left[ (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right] \quad (3.5)$$

onde  $\mu$  é a viscosidade molecular,  $I$  é o tensor identidade. Na Equação (3.5), o segundo termo no lado direito refere-se ao efeito de dilatação do volume.

#### 3.2.2.1 Equações de transporte para o modelo de turbulência *Realizable* k- $\epsilon$

As equações de transporte para a energia cinética turbulenta,  $k$ , e a sua taxa de dissipação turbulenta,  $\epsilon$ , no modelo de turbulência *Realizable* k- $\epsilon$  são:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho k u_j) \\
= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho \varepsilon \\
- Y_M
\end{aligned} \tag{3.6}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho \varepsilon u_j) \\
= \frac{\partial}{\partial x_j} \left[ \left( \mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] - \rho C_2 \frac{\varepsilon^2}{k + \sqrt{\nu \varepsilon}} \\
+ C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} C_{3\varepsilon} G_b
\end{aligned} \tag{3.7}$$

Na Equação (3.6),  $G_k$  representa a geração de energia cinética turbulenta devido aos gradientes de velocidade, definida por:

$$G_k = -\overline{\rho u_i' u_j'} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \tag{3.8}$$

Nas Equações (3.6) e (3.7),  $G_b$  representa a geração de energia cinética turbulenta devido às flutuações, definida por:

$$G_b = \beta g_i \frac{\mu_t}{Pr_t} \frac{\partial T}{\partial x_i} \tag{3.9}$$

onde  $Pr_t$  é o número de Prandtl turbulento para a energia e  $g_i$  é o componente do vetor gravitacional na direção  $i$ . No modelo de turbulência *Realizable*  $k - \varepsilon$ , o valor padrão de  $Pr_t$  é 0,85.

O coeficiente de expansão térmica,  $\beta$ , é dado por:

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \tag{3.10}$$

Sob a hipótese de gás ideal, a Equação (3.9) pode ser simplificada a:

$$G_b = g_i \frac{\mu_t}{\rho Pr_t} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} \tag{3.11}$$

O grau em que  $\varepsilon$  é afetada pela flutuabilidade é determinada pela constante  $C_{3\varepsilon}$ . No simulador,  $C_{3\varepsilon}$  é calculada de acordo com a seguinte relação:

$$C_{3\varepsilon} = \tanh \left| \frac{v}{u} \right| \quad (3.12)$$

onde  $v$  é o componente de velocidade do escoamento paralelo ao vetor gravitacional e  $u$  é o componente de velocidade do escoamento perpendicular ao vetor gravitacional.

Na Equação (3.6),  $Y_M$  representa a contribuição da dilatação fluante no fluxo turbulento compressível em relação a taxa global de dissipação e é calculada por:

$$Y_M = 2\rho\varepsilon M_t^2 \quad (3.13)$$

onde  $M_t$  é o número de Mach turbulento, definido por:

$$M_t = \sqrt{\frac{k}{a^2}} \quad (3.14)$$

onde  $a$  ( $\equiv \sqrt{\gamma RT}$ ) é a velocidade do som,  $C_2$  e  $C_{1\varepsilon}$  são constantes e  $\sigma_k$  e  $\sigma_\varepsilon$  são os números de Prandtl turbulento para  $k$  e  $\varepsilon$ , respectivamente.

$$C_{1\varepsilon} = 1,44, \quad C_2 = 1,9, \quad \sigma_k = 1,0, \quad \sigma_\varepsilon = 1,2$$

As constantes fazem parte do simulador e foram determinadas a partir de estudos experimentais de escoamentos turbulentos (FLUENT, 2011).

### 3.2.2.2 Equações para a Viscosidade Turbulenta

A viscosidade turbulenta,  $\mu_t$ , é calculada a partir da equação:

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (3.15)$$

onde

$$C_\mu = \frac{1}{A_0 + A_s \frac{kU^*}{\varepsilon}} \quad (3.16)$$

$$U^* \equiv \sqrt{S_{ij}S_{ij} + \tilde{\Omega}_{ij}\tilde{\Omega}_{ij}} \quad (3.17)$$

e

$$\tilde{\Omega}_{ij} = \Omega_{ij} - 2\varepsilon_{ijk}\omega_k \quad (3.18)$$

$$\Omega_{ij} = \overline{\bar{\Omega}_{ij}} - \varepsilon_{ijk}\omega_k \quad (3.19)$$

onde  $\bar{\Omega}_{ij}$  é a média do tensor de rotação em um referencial em movimento com uma velocidade angular  $\omega_k$ . As constantes do modelo  $A_0$  e  $A_s$  são dadas por:

$$A_0 = 4,04$$

$$A_s = \sqrt{6} \cos \varnothing \quad (3.20)$$

onde:

$$\varnothing = \frac{1}{3} \cos^{-1}(\sqrt{6}W) \quad (3.21)$$

$$W = \frac{S_{ij}S_{jk}S_{ki}}{\tilde{S}^3} \quad (3.22)$$

$$\tilde{S} = \sqrt{S_{ij}S_{ij}} \quad (3.23)$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (3.24)$$



### 3.2.3 Conservação da Energia

O transporte de calor em escoamentos turbulentos é modelado utilizando o conceito de Reynolds análogo ao de quantidade de movimento. Assim, equação da energia é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \frac{\partial}{\partial x_i}[u_i(\rho E + p)] = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(k_{ef} \frac{\partial T}{\partial x_j} + u_i(\tau_{ii})_{ef}\right) \quad (3.25)$$

onde  $E$  é a energia total,  $k_{ef}$  é a condutividade térmica efetiva e  $(\tau_{ii})_{ef}$  é o componente deviatórico do tensor tensão, definido por:

$$(\tau_{ii})_{ef} = \mu_{ef} \left( \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) - \frac{2}{3} \mu_{ef} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \quad (3.26)$$

O termo envolvendo  $(\tau_{ii})_{ef}$  representa o calor viscoso. Para o modelo *Realizable*  $k$ - $\epsilon$ , a condutividade térmica efetiva,  $k_{ef}$ , é dada por:

$$k_{ef} = k + \frac{c_p \mu_t}{Pr_t} \quad (3.27)$$

onde  $k$ , neste caso, é a condutividade térmica e  $c_p$  é a capacidade calorífica a pressão constante.

### 3.2.4 Equações de Transporte para as Frações de Mistura

A modelagem do processo de chama de difusão (não pré-misturada) envolve a solução de equações de transporte para as frações de mistura ao invés de equações individuais para as espécies químicas, visto que as concentrações das espécies químicas são derivadas a partir das frações de mistura preditas. Nesse caso, as interações entre as reações químicas e a turbulência são contabilizadas através da função densidade de probabilidade (PDF). O estado termoquímico do fluido é, então, relacionado a fração de mistura,  $f$ , definida por:

$$f = \frac{Z_i - Z_{i,ox}}{Z_{i,comb} - Z_{i,ox}} \quad (3.28)$$

onde  $Z_i$  é a fração mássica do elemento  $i$ . O índice  $ox$  indica o valor de entrada da corrente de oxidante e o índice  $comb$  indica o valor de entrada referente a corrente de combustível. Assumindo que os coeficientes de difusão sejam iguais para todas as espécies, esta equação é idêntica para todos os componentes da mistura. A fração de mistura é, portanto, a fração mássica elementar que se originou a partir da corrente de combustível.

Quando um fluxo secundário é incluído,  $N_2$  neste caso, as frações de mistura da corrente de combustível e da corrente secundária são equivalentes às frações mássicas elementares da corrente de combustível e da corrente secundária, respectivamente. A soma de todas as três frações de mistura no sistema (combustível, corrente secundária e oxidante) é igual a 1.

$$f_{comb} + f_{sec} + f_{ox} = 1 \quad (3.29)$$

A fração de mistura da corrente de combustível,  $f_{comb}$ , varia entre 0 e 1, enquanto que a fração de mistura da corrente secundária,  $f_{sec}$ , é determinada pela equação:

$$f_{sec} = p_{sec} (1 - f_{comb}) \quad (3.30)$$

onde  $p_{sec}$  é a fração de mistura da corrente secundária normalizada, cujos valores variam entre 0 e 1.

Assim, a equação da fração de mistura, segundo o conceito da média de Favre (ponderada com a massa específica) é definida por:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{f}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \bar{f}) = \nabla \cdot \left( \frac{\mu_t}{\sigma_t} \nabla \bar{f} \right) \quad (3.31)$$

Além disso, o simulador calcula uma equação de conservação para a variação da fração de mistura,  $\bar{f}'^2$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{f}'^2) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \bar{f}'^2) \\ = \nabla \cdot \left( \frac{\mu_t}{\sigma_t} \nabla \bar{f}'^2 \right) + C_g \mu_t (\nabla \bar{f})^2 - C_d \rho \frac{\varepsilon}{k} \bar{f}'^2 \end{aligned} \quad (3.32)$$

onde  $f' = f - \bar{f}$  e  $\sigma_t$ ,  $C_g$  e  $C_d$  são constantes do simulador (FLUENT, 2011).

$$\sigma_t = 0,85, \quad C_g = 2,86, \quad C_d = 2,0$$

### 3.2.4.1 Determinação da Fração Mássica, Densidade e Temperatura em Função da Fração de Mistura

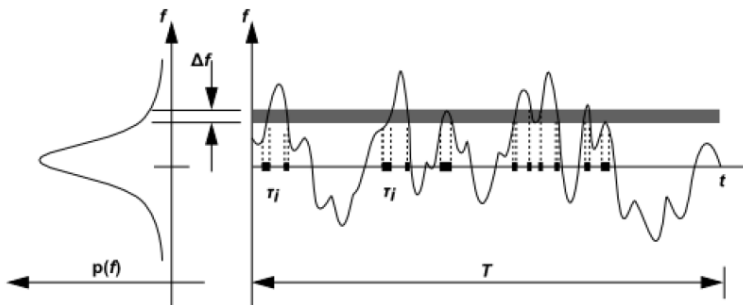
Na abordagem de modelagem das espécies químicas pela fração de mistura, sob a hipótese de equilíbrio químico, todos os escalares termoquímicos (fração mássica, densidade e temperatura) estão relacionados exclusivamente à fração de mistura. Em um sistema não adiabático, considerando a alimentação da corrente secundária de nitrogênio, os valores instantâneos de fração mássica, densidade e temperatura,  $\phi_i$ , dependerão dos valores instantâneos da fração de combustível,  $f_{comb}$ , da fração de mistura da corrente secundária normalizada,  $p_{sec}$ , e da entalpia instantânea,  $H$ , conforme a relação:

$$\phi_i = \phi_i(f_{comb}, p_{sec}, H) \quad (3.33)$$

### 3.2.4.2 Descrição da Função Densidade de Probabilidade (PDF)

A função densidade de probabilidade,  $p(f)$ , descreve as flutuações temporais da fração de mistura,  $f$ , no fluxo turbulento e pode ser definida como a fração de tempo em que o fluido passa na proximidade do estado  $f$ , conforme a Figura 5.

Figura 5 - Tempo da fração de mistura em um ponto no escoamento (lado direito) e a função densidade de probabilidade de  $f$  (lado esquerdo).



Fonte: FLUENT, (2011).

Essa relação pode ser matematicamente expressa por:

$$p(f)\Delta f = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \sum_i \tau_i \quad (3.34)$$

onde  $\Delta t$  é o intervalo de tempo e  $\tau_i$  representa a quantidade de tempo que  $f$  percorre na faixa  $\Delta f$ . Na prática,  $\Delta f$  é desconhecida e é modelada através de uma função matemática (*Double delta* ou *beta*) que se aproxima das formas PDF reais, que foram experimentalmente observadas (FLUENT, 2011).

### 3.2.4.3 Funções matemáticas do modelo PDF

A função matemática *Double Delta* é definida por:

$$p(f) = \begin{cases} 0,5; & f = \bar{f} - \sqrt{\bar{f}^2} \\ 0,5; & f = \bar{f} + \sqrt{\bar{f}^2} \\ 0; & \text{outro} \end{cases} \quad (3.35)$$

A função matemática *Beta* é definida por:

$$p(f) = \frac{f^{\alpha-1}(1-f)^{\beta-1}}{\int f^{\alpha-1}(1-f)^{\beta-1} df} \quad (3.36)$$

onde

$$\alpha = \bar{f} \left[ \frac{\bar{f}(1-\bar{f})}{\bar{f}^2} - 1 \right] \quad (3.37)$$

e

$$\beta = (1-\bar{f}) \left[ \frac{\bar{f}(1-\bar{f})}{\bar{f}^2} - 1 \right] \quad (3.38)$$

### 3.2.4.4 Extensão não-adiabática do modelo PDF

A entalpia do sistema,  $H$ , tem uma forte influência no cálculo do equilíbrio químico, da temperatura e das espécies químicas do fluxo reativo. Consequentemente, alterações na entalpia devido à perda de

calor devem ser consideradas no cálculo dos escalares dependentes da fração de mistura.

Em sistemas não-adiabáticos, as flutuações turbulentas devem ser contabilizadas por meio de extensões da função PDF,  $p(f, H)$ . Contudo, este cálculo computacional é bastante complexo. Assumindo que as flutuações da entalpia sejam independentes do nível de entalpia (isto é, que as perdas de calor não têm impacto significativo sobre as flutuações turbulentas de entalpia (FLUENT, 2011)),  $p(f, H)$  pode ser aproximada por  $p(f)\delta(H - \bar{H})$  e os valores escalares médios,  $\bar{\phi}_i$ , podem ser definidos por:

$$\bar{\phi}_i = \int_0^1 \int_0^1 \phi_i(f_{comb}, p_{sec}, \bar{H}) p_1(f_{comb}) p_1(p_{sec}) df_{comb} dp_{sec} \quad (3.39)$$

Além disso, a determinação de  $\bar{\phi}_i$  em um sistema não-adiabático requer a solução adicional de uma equação de transporte para entalpia média:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \bar{H}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \bar{H}) = \nabla \cdot \left( \frac{k_t}{c_p} \nabla \bar{H} \right) \quad (3.40)$$

onde  $k_t$  é a condutividade térmica.

### 3.3 IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA

As simulações numéricas foram realizadas no software de fluidodinâmica computacional ANSYS Fluent 14.0, onde as equações para as propriedades de transporte e para os termos fontes já estão disponíveis, através da implementação da malha numérica bidimensional gerada no software ICFM 14.0.

Inicialmente, as simulações numéricas foram realizadas considerando apenas o reator de chama de difusão (não acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas), onde a modelagem matemática foi baseada no trabalho apresentado por Gröhn et al. (2014), a fim de validar o modelo proposto através da comparação dos resultados preditos com os dados experimentais obtidos por Mueller et al. (2004). Após a validação do modelo computacional, simulações numéricas considerando o sistema de lentes aerodinâmicas acoplado ao reator de chama foram realizadas.

O software disponibiliza dois métodos para a discretização das equações: o método baseado na pressão (PB - *Pressure-Based*) e o método baseado na densidade (DB - *Density-Based*). Ambos os métodos utilizam uma metodologia baseada no Método de Volumes Finitos para discretizar as equações em todo o volume de controle. Inicialmente, o método PB foi desenvolvido para escoamentos incompressíveis operando a baixas velocidades, enquanto que o método DB era indicado para escoamento compressíveis a altas velocidades. Contudo, recentemente ambos métodos foram ampliados e reformulados a fim de resolver uma ampla gama de condições de escoamentos, além da proposta inicial (FLUENT, 2011). As abordagens diferem-se, principalmente, na maneira em que as equações da continuidade, quantidade de movimento, energia e espécies químicas são resolvidas. Particularmente, o solver PB fornece vários modelos físicos e recursos que não estão disponíveis no solver DB, como o modelo de combustão não pré-misturada, necessário para a modelagem deste trabalho. Visto isso, embora ocorra uma grande variação nas condições do escoamento ao mudar a geometria e as condições de operação do reator de chama ao considerar as lentes aerodinâmicas, a discretização das equações foi abordada utilizando o método PB tanto para a validação dos dados experimentais quanto para as simulações posteriores.

No método PB, o campo de velocidade é obtido a partir das equações de quantidade de movimento, enquanto o campo de pressão é obtido através da resolução de uma equação de pressão, que é obtida através da manipulação das equações de continuidade e de quantidade de movimento. Este método permite que o problema possa ser resolvido tanto de forma acoplada quanto não-acoplada. Para resolver o acoplamento pressão-velocidade, três métodos foram avaliados, sendo eles: *SIMPLE*, *SIMPLEC* e *COUPLED*. Os métodos *SIMPLE* e *SIMPLEC* (não acoplados) usam uma relação entre as equações de velocidade e pressão para resolver a equação da conservação de massa e obter o campo de pressão, ou seja, resolvem-se as equações de quantidade de movimento e pressão sequencialmente. Contudo, é um método de solução semi-implícito, podendo apresentar uma convergência lenta. Por outro lado, a abordagem acoplada (*COUPLED*) oferece algumas vantagens em relação a abordagem anterior. Este algoritmo resolve as equações de continuidade e quantidade de movimento juntas através de uma discretização totalmente implícita. Em geral, o algoritmo acoplado melhora significativamente a velocidade de convergência em relação ao não-acoplado. No entanto, o custo computacional é maior (FLUENT, 2011).

Como função de interpolação para a pressão foi utilizado o método de 2º ordem *Upwind*, visto que este apresenta melhor precisão em relação aos outros esquemas disponíveis e é mais indicado para escoamentos compressíveis (FLUENT, 2011). Para as equações de quantidade de movimento, turbulência e energia, foram avaliadas as funções de interpolação de 1º ordem *Upwind* e de 2º ordem *Upwind*. Os métodos de acoplamento pressão-velocidade e as funções de interpolação foram avaliados de maneira a melhor representar os dados experimentais, a fim de validar o modelo inicial proposto.

De acordo com a seção anterior, no processo de combustão em reatores de chama não pré-misturadas, o combustível e o oxidante são alimentados separadamente. Dessa forma, considerando difusividades iguais para todas as espécies, a termoquímica pode ser reduzida a um único parâmetro: a fração de mistura,  $f$ . Uma vez que os elementos atômicos são conservados nas reações químicas, os termos fontes das equações de espécies químicas se anulam. Sendo assim, a fração de mistura é uma grandeza escalar conservada. Embora a hipótese de difusividades iguais seja problemática para fluxos laminares, esta é muito aplicada para escoamentos turbulentos, onde a convecção turbulenta supera a difusão molecular. Assim, as equações de taxa de reação para as espécies químicas individuais podem ser combinadas a uma única equação de transporte, ao passo que dados de temperatura, densidade e frações mássicas podem ser obtidos em função da fração de mistura  $f$  (FLUENT, 2011).

Dessa forma, para modelar as interações turbulência-química, funções densidade de probabilidade (PDF) foram utilizadas, onde as funções matemáticas *Beta* e *Double-Delta* foram avaliadas. Uma extensão não-adiabática do modelo de reação foi utilizada, uma vez que se pode assumir que a temperatura do gás de entrada aumenta com o aumento da temperatura no queimador. A equação de energia foi resolvida a fim de avaliar o transporte de calor no domínio de cálculo estabelecido.

Para calcular as frações mássicas e outros valores escalares das espécies envolvidas no modelo de equilíbrio químico, uma base de dados termodinâmica foi utilizada. Essa base é formada por valores de temperatura ( $T$ ), capacidade calorífica ( $C_p^0$ ), entropia ( $S^0$ ) e entalpia ( $H^0$ ) para cada espécie ( $i$ ). Para representar os fenômenos que ocorrem no reator de chama de difusão, sete espécies foram adicionadas ao banco de dados termodinâmico: metano ( $\text{CH}_4$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ),

água (H<sub>2</sub>O), hexametildissiloxano (HMDSO/C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>OSi<sub>2</sub>), nitrogênio (N<sub>2</sub>), oxigênio (O<sub>2</sub>) e sílica (SiO<sub>2</sub>).

O banco de dados utilizado pelo software ANSYS Fluent 14.0 está no formato *Chemkin* (KEE et al., 1996), onde as variáveis são armazenadas pelos coeficientes polinomiais ( $\gamma_n$ ). Para a inclusão de novos componentes no modelo de combustão do software, apenas três funções ( $C_p^0, S^0, H^0$ ) são necessárias:

$$\frac{C_{p,i}^0}{R} = \gamma_1 + \gamma_2 T + \gamma_3 T^2 + \gamma_4 T^3 + \gamma_5 T^4 \quad (3.41)$$

$$\frac{S_i^0}{R} = \gamma_1 \ln T + \gamma_2 T + \frac{\gamma_3}{2} T^2 + \frac{\gamma_4}{3} T^3 + \frac{\gamma_5}{4} T^4 + \gamma_7 \quad (3.42)$$

$$\frac{H_i^0}{R} = \gamma_1 + \frac{\gamma_2}{2} T + \frac{\gamma_3}{3} T^2 + \frac{\gamma_4}{4} T^3 + \frac{\gamma_5}{5} T^4 + \frac{\gamma_6}{T} \quad (3.43)$$

onde R é a constante dos gases.

As espécies metano (CH<sub>4</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), água (H<sub>2</sub>O), nitrogênio (N<sub>2</sub>) e oxigênio (O<sub>2</sub>) já fazem parte do banco de dados padrão do simulador. O precursor (HMDSO) e o produto (SiO<sub>2</sub>) foram adicionados ao banco de dados utilizando valores tabelados para capacidade calorífica, calor de formação ( $\Delta_f H_{i,298}^0$ ) e entropia do gás ( $S_{i,298}^0$ ) a 298 K (GRÖHN, 2014). Os coeficientes polinomiais, apresentados na Tabela 3, foram utilizados nas equações acima citadas (3.41-43), enquanto que a entropia e a entalpia foram aproximadas pelas Equações (3.44) e (3.45) (KEE et al., 1996):

Tabela 3 - Coeficientes polinomiais.

Coeficiente	SiO <sub>2</sub>	HMDSO
$\gamma_1$	3,45	$1,16 \cdot 10^1$
$\gamma_2$	$7,88 \cdot 10^{-3}$	$6,39 \cdot 10^{-2}$
$\gamma_3$	$-6,17 \cdot 10^{-6}$	$-1,32 \cdot 10^{-5}$
$\gamma_4$	$2,16 \cdot 10^{-9}$	$-1,20 \cdot 10^{-8}$
$\gamma_5$	$-2,80 \cdot 10^{-13}$	$5,22 \cdot 10^{-12}$
$\gamma_6$	$-3,71 \cdot 10^4$	$-9,71 \cdot 10^4$
$\gamma_7$	$1,07 \cdot 10^1$	-9,51

Fonte: (GRÖHN, 2014).



$$S_i^0 = S_{i,298}^0 + \int_{298}^{T_i} \frac{C_{p,i}^0}{T} \partial T \quad (3.44)$$

$$H_i^0 = \int_0^{T_i} C_{p,i}^0 \partial T \approx \Delta_f H_{i,298}^0 + \int_{298}^{T_i} C_{p,i}^0 \partial T \quad (3.45)$$

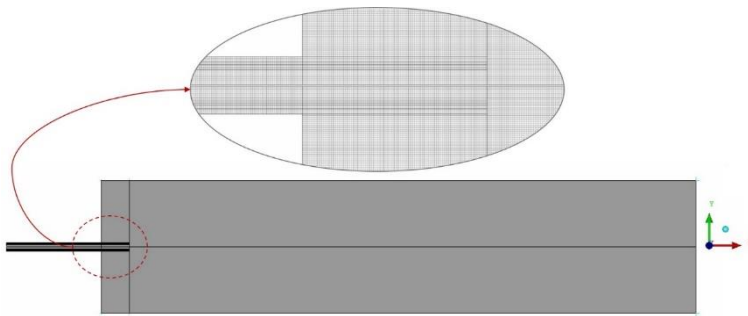
Em suma, o modelo considera fase gás contínua (equações de continuidade, quantidade de movimento, energia e transporte das frações de mistura das espécies químicas) sob condições de estado estacionário e escoamento compressível. Foi considerado que a formação das nanopartículas depois da vaporização e da combustão do precursor na chama e sua dinâmica não possuem influência significativa sobre o escoamento, visto que o tamanho e a concentração das partículas são relativamente pequenos. As condições de turbulência foram representadas pelas equações médias de Navier-Stokes assumindo a hipótese de viscosidade turbulenta, calculado pelo modelo de turbulência *Realizable* k- $\epsilon$ . Como critério de convergência, considerou-se que a resolução do sistema linear tenha alcançado a precisão de  $10^{-4}$ . Mais detalhes a respeito dos diferentes casos avaliados, bem como as condições de contorno empregadas serão apresentados no próximo capítulo.

### 3.4 CASOS AVALIADOS

#### 3.4.1 Validação do código numérico

Para a resolução numérica das equações, utilizou-se malhas estruturadas compostas somente por elementos hexaédricos, conforme a Figura 6. A malha numérica bidimensional axissimétrica gerada no software ICEM 14.0 para representar o reator de chama de difusão possui 144.800 nós.

Figura 6 - Malha numérica do reator de chama de difusão.



Fonte: Elaborado pela autora.

As nanopartículas de  $\text{SiO}_2$  foram formadas pela oxidação do vapor de HMDSO alimentado juntamente com as correntes de  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$ , considerando uma taxa de produção de 17 g/h e uma vazão de  $\text{O}_2$  de 22,7 l/min, para ser consistente com o modelo de turbulência empregado. A Tabela 4 relaciona os casos avaliados para a validação do código numérico de acordo com os dados experimentais obtidos por Mueller et al. (2004) e para comparação com o modelo computacional proposto por Gröhn (2014). Os casos variam de acordo com os esquemas, funções matemáticas do modelo PDF e funções de interpolação disponíveis no software Fluent 14.0. As condições de contorno utilizadas para a validação dos dados experimentais propostos por Mueller et al. (2004) estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 4 - Casos avaliados.

(continua)

<b>Modelo</b>	<b>Gröhn (2014)</b>	<b>Caso 1</b>	<b>Caso 2</b>	<b>Caso 3</b>	<b>Caso 4</b>
Função PDF	Double delta	Double delta	Double delta	Double delta	Double delta
Esquema	Simplec	Simple	Coupled	Simple	Coupled
Pressão	2ª ordem Upwind	2ª ordem	2ª ordem	2ª ordem	2ª ordem
		Upwind	Upwind	Upwind	Upwind
Quantidade de movimento	2ª ordem Upwind	2ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	1ª ordem
		Upwind	Upwind	Upwind	Upwind
Energia Cinética Turbulenta	2ª ordem Upwind	2ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	1ª ordem
		Upwind	Upwind	Upwind	Upwind
Taxa de Dissipação Turbulenta	2ª ordem Upwind	2ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	1ª ordem
		Upwind	Upwind	Upwind	Upwind
Energia	2ª ordem Upwind	2ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	1ª ordem
		Upwind	Upwind	Upwind	Upwind
Média da Fração de Mistura	2ª ordem Upwind	2ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	1ª ordem
		Upwind	Upwind	Upwind	Upwind
Variância da Fração de Mistura	2ª ordem Upwind	2ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	1ª ordem
		Upwind	Upwind	Upwind	Upwind
Média da Fração de Mistura Secundária	2ª ordem Upwind	2ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	1ª ordem
		Upwind	Upwind	Upwind	Upwind
Variância da Fração de Mistura Secundária	2ª ordem Upwind	2ª ordem	2ª ordem	1ª ordem	1ª ordem
		Upwind	Upwind	Upwind	Upwind

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 4 – Casos avaliados (parte II).

<b>Modelo</b>	<b>Caso 5</b>	<b>Caso 6</b>	<b>Caso 7</b>	<b>Caso 8</b>
Função PDF	Beta	Beta	Beta	Beta
Esquema	Simple 2 <sup>a</sup>	Coupled 2 <sup>a</sup>	Simple	Coupled
Pressão	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	2 <sup>a</sup> ordem Upwind	2 <sup>a</sup> ordem Upwind
Quantidade de movimento	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup> ordem Upwind	1 <sup>a</sup> ordem Upwind
Energia Cinética Turbulenta	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup> ordem Upwind	1 <sup>a</sup> ordem Upwind
Taxa de Dissipação Turbulenta	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup> ordem Upwind	1 <sup>a</sup> ordem Upwind
Energia	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup> ordem Upwind	1 <sup>a</sup> ordem Upwind
Média da Fração de Mistura	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup> ordem Upwind	1 <sup>a</sup> ordem Upwind
Variância da Fração de Mistura	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup> ordem Upwind	1 <sup>a</sup> ordem Upwind
Média da Fração de Mistura Secundária	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup> ordem Upwind	1 <sup>a</sup> ordem Upwind
Variância da Fração de Mistura Secundária	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	ordem Upwind 2 <sup>a</sup>	1 <sup>a</sup> ordem Upwind	1 <sup>a</sup> ordem Upwind

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 5 - Condições de Contorno.

<b>Contorno</b>	<b>Tipo</b>	<b>Velocidade/ Pressão</b>	<b>Composição molar</b>
Entrada de oxigênio	Velocidade constante	22,7 L/min (17,34 m/s)	O <sub>2</sub> : 100%
Entrada de nitrogênio	Velocidade constante	1,11 m/s	N <sub>2</sub> : 100%
Entrada de combustível	Velocidade constante	3,96 m/s	N <sub>2</sub> : 66,05; CH <sub>4</sub> : 32,60; HMDSO: 1,35%
Paredes do queimador	Parede	0	-
Parede de fundo	Parede	0	-
Entrada de ar	Pressão constante	101325 Pa	N <sub>2</sub> : 80; O <sub>2</sub> : 20%
Parede lateral	Parede	0	-
Saída	Pressão constante	101325 Pa	-

\* Foi considerada uma temperatura de 300 K para todos os contornos.

Fonte: Elaborado pela autora.

### **3.4.2 Reator acoplado ao sistema de Lentes Aerodinâmicas**

Após a validação dos dados experimentais, o melhor modelo computacional, ou seja, o que melhor representou os dados experimentais obtidos na literatura, foi utilizado como base para a elaboração de seis novos casos, considerando o sistema de lentes aerodinâmicas e todas as variações geométricas propostas na sessão anterior, conforme apresentado na Tabela 6. Nesta etapa foi considerada uma pressão de 10 Pa no contorno, denominado saída do sistema (Tabela 4), para representar a câmara de baixa pressão.

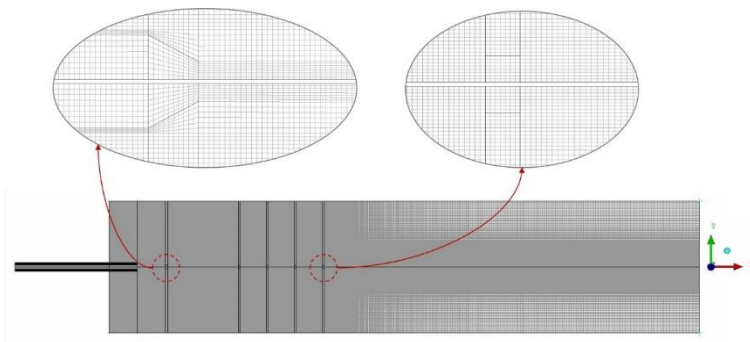
Tabela 6 - Casos considerando o sistema de lentes aerodinâmicas.

Descrição	Caso
Reator de chama de difusão sem lentes	Caso 8
Reator de chama de difusão com 1 lente e $D_1 = 2,0$ mm	$L_1/D_1$
Reator de chama de difusão com 2 lentes e $D_1 = 2,0$ mm	$L_2/D_1$
Reator de chama de difusão com 3 lentes e $D_1 = 2,0$ mm	$L_3/D_1$
Reator de chama de difusão com 4 lentes e $D_1 = 2,0$ mm	$L_4/D_1$
Reator de chama de difusão com 4 lentes e $D_2 = 1,7$ mm	$L_4/D_2$
Reator de chama de difusão com 4 lentes e $D_3 = 1,4$ mm	$L_4/D_3$

Fonte: Elaborado pela autora.

Em todos os casos considerando o sistema de lentes aerodinâmicas, utilizou-se malhas estruturadas compostas somente por elementos hexaédricos. A Figura 7 apresenta a malha computacional do caso  $L_4/D_1$  para exemplificar a formação do sistema composto pelo reator de chama de difusão acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas. Detalhes das malhas dos outros casos avaliados geradas no software ICEM 14.0 estão apresentados na Tabela 7.

Figura 7 - Malha numérica do reator de chama de difusão acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas (Caso  $L_4/D_1$ ).



Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 7 - Detalhes das malhas geradas para os casos considerando o reator de chama acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas.

<b>Caso</b>	<b>Número de Nós</b>
L <sub>1</sub> /D <sub>1</sub>	141.208
L <sub>2</sub> /D <sub>1</sub>	144.858
L <sub>3</sub> /D <sub>1</sub>	148.508
L <sub>4</sub> /D <sub>1</sub>	152.158
L <sub>4</sub> /D <sub>2</sub>	153.483
L <sub>4</sub> /D <sub>3</sub>	153.483

Fonte: Elaborado pela autora.





## 4.0 RESULTADOS

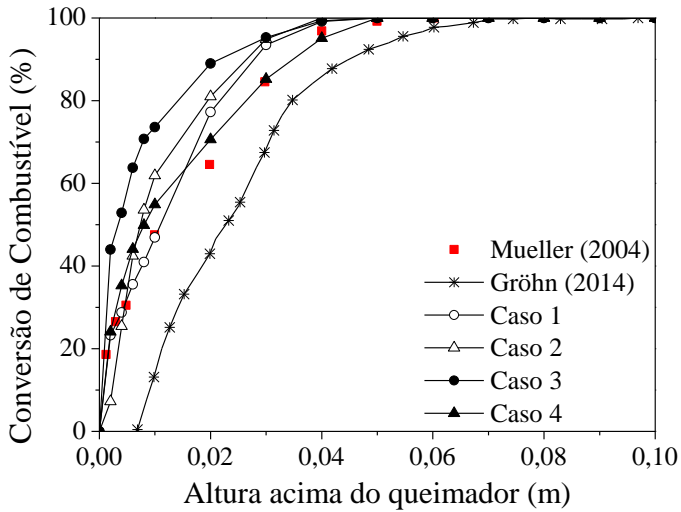
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho. Primeiramente será apresentada a validação do modelo computacional proposto através da comparação com dados experimentais obtidos na literatura. Na sequência, serão apresentados os resultados obtidos para o sistema formado pelo acoplamento do reator de chama de difusão ao sistema de lentes aerodinâmicas para o direcionamento e deposição das nanopartículas.

### 4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO COMPUTACIONAL

Análises sobre a combustão foram realizadas para a validação do modelo computacional referentes aos perfis de temperatura e de consumo de combustível e também para fornecer informações sobre o processo. Inicialmente, foi avaliada a influência dos esquemas de resolução (*SIMPLEC*, *SIMPLE* e *COUPLED*) e das funções de interpolação (1º ordem e 2º ordem), considerando no modelo PDF a função matemática *Double Delta* (Figuras 8 e 9). Após esta etapa, foi avaliada a influência dos esquemas de resolução e das funções de interpolação disponíveis no simulador, considerando a função matemática *Beta* (Figuras 10 e 11).

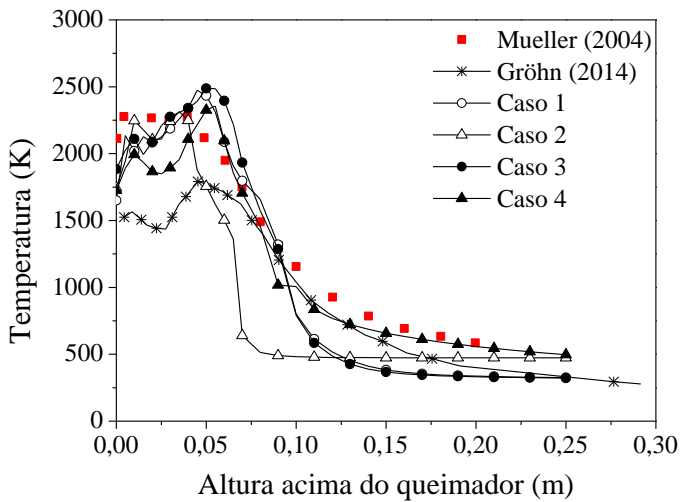
Os resultados obtidos para a evolução do consumo de combustível e para o perfil de temperatura foram comparados aos dados experimentais apresentados por Mueller et al. (2004) e ao modelo proposto por Gröhn (2014), considerando uma vazão de  $O_2$  de 22,7 l/min e uma taxa de produção de  $SiO_2$  de 17 g/h. Os resultados estão apresentados em função da altura acima do queimador (perfil axial).

Figura 8 - Evolução do consumo de combustível (Casos 1 a 4).



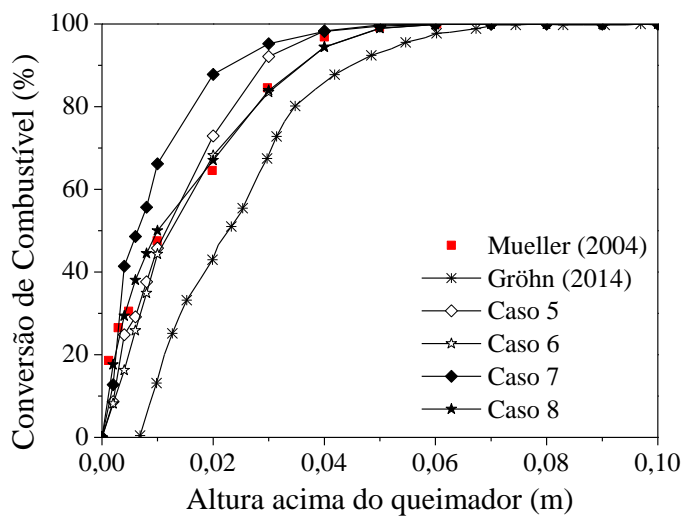
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 9 - Perfil de Temperatura (Casos 1 a 4).



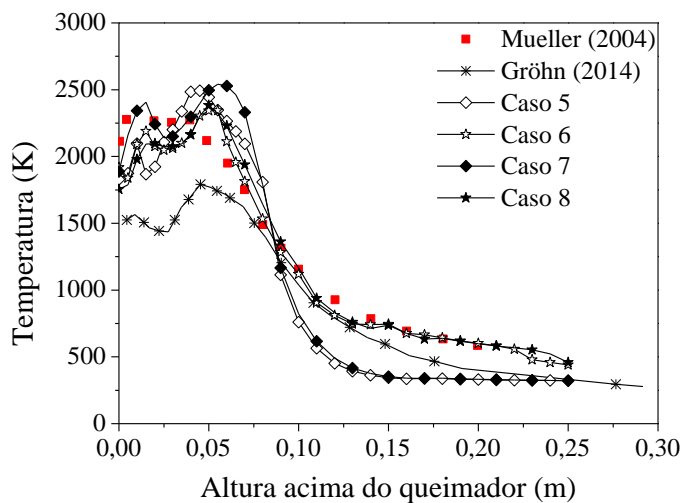
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 10 - Evolução do consumo de combustível (Casos 5 a 8).



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 11 - Perfil de Temperatura (Casos 5 a 8).



Fonte: Elaborado pela autora.

Nas Figuras 8 a 11 é possível observar que para ambas as funções matemáticas avaliadas (*Double delta* e *beta*), tanto para a validação do perfil de consumo de combustível quanto para o perfil de temperatura, o esquema *COUPLED* obteve uma implementação robusta e eficiente, apresentando um desempenho superior em comparação aos esquemas de solução desacoplados. Particularmente, o caso 8, que representa a combinação do esquema *COUPLED* à função matemática *Beta* e às funções de interpolação de 1ª ordem, permitiu o melhor ajuste dos resultados numéricos aos dados experimentais. Este resultado pode ser melhor observado na Tabela 8, que apresenta as medidas de dispersão entre os resultados numéricos e os dados experimentais obtidos por Mueller et al. (2004), onde o caso 8, em uma análise global, apresentou o menor erro (%).

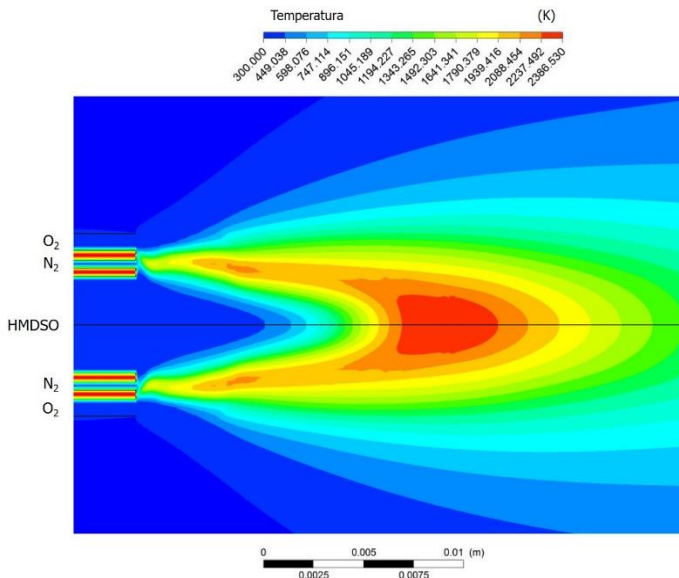
Tabela 8 - Medidas de dispersão entre os resultados numéricos e os dados experimentais obtidos por Mueller et al. (2004).

Caso	Conversão de Combustível (%)	Temperatura (%)
1	2,44	23,42
2	7,54	44,12
3	17,12	26,86
4	5,54	11,21
5	6,93	27,69
6	4,94	3,46
7	7,1	31,38
8	3,13	4,04

A comparação entre os perfis de temperatura medidos experimentalmente e preditos pelo modelo aplicado é complicada, visto que Mueller e colaboradores (2004) obtiveram seus dados através de medidas de espectroscopia FTIR (*line-of-sight FTIR spectroscopy*). Assim, a não uniformidade na distribuição radial da temperatura abaixo de 6 cm de altura acima do queimador pode ser a responsável pelas diferenças iniciais observadas.

Este comportamento é melhor ilustrado na Figura 12, onde é possível observar que existe uma região de pré-aquecimento logo após a zona de mistura, em que a reação ocorre apenas perto da entrada de oxigênio. Conseqüentemente, a distribuição da temperatura muda significativamente ao longo da posição radial. A Figura 12 foi redimensionada para facilitar a visualização do perfil de temperatura.

Figura 12 - Contornos de temperatura (Caso 8).



## 4.2 REATOR DE CHAMA DE DIFUSÃO ACOPLADO AO SISTEMA DE LENTES AERODINÂMICAS

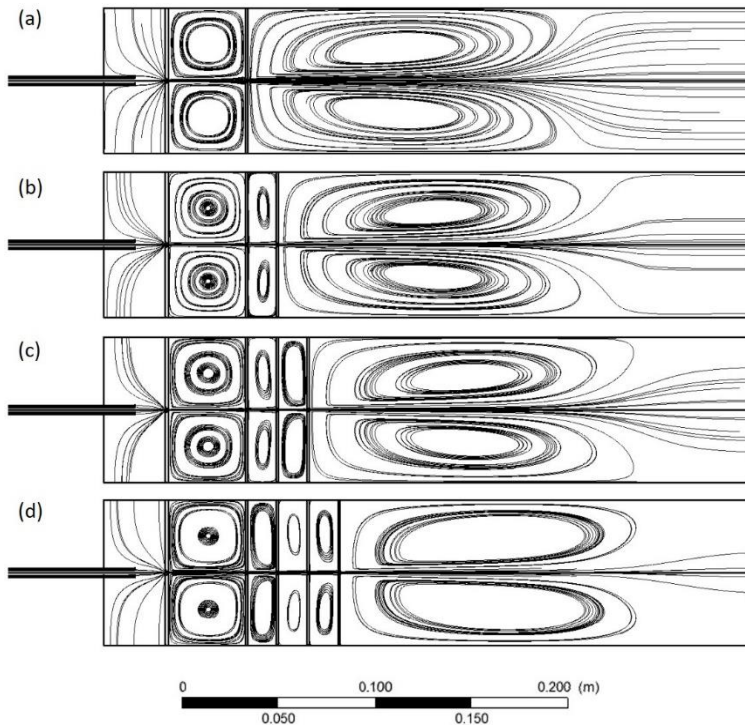
Após a validação dos dados experimentais, o melhor modelo obtido (Caso 8) foi utilizado como base para as simulações considerando o sistema de lentes aerodinâmicas acoplado ao reator de chama de difusão. Conforme descrito na seção anterior, as análises numéricas foram realizadas em condições de escoamento turbulento e foi considerado que as partículas não afetam as características do escoamento. Assim, apenas o comportamento dinâmico da fase gasosa do processo foi investigado.

### 4.2.1 Variação do número de lentes aerodinâmicas

A fim de avaliar a influência do acoplamento das lentes ao reator de chama no comportamento e distribuição do fluxo, foram investigados parâmetros como: linhas de corrente, contornos de velocidade e intensidade da turbulência, perfis de velocidade, temperatura, pressão, densidade e número de Mach.

Na Figura 13 estão apresentadas as linhas de corrente para os sistemas formados por uma, duas, três e quatro lentes, respectivamente, considerando um atomizador com diâmetro de 2,0 mm. Em todos os casos avaliados são observadas recirculações em contra rotação nas regiões acima e abaixo das lentes, inclusive após a última lente. Devido à elevada velocidade do fluido na linha central do reator (Figura 15), estas recirculações não estão estagnadas, fator que auxilia na melhor distribuição de calor e evita a deposição das nanopartículas. Além disso, conforme mencionado por Goo (2002), as zonas de recirculação são muito importantes, uma vez que a probabilidade das partículas atravessarem a linha central do reator aumenta com maiores zonas de recirculação, considerando que estas limitam o fluxo a uma pequena região antes de as partículas serem arrastadas pelo sistema aerodinâmico.

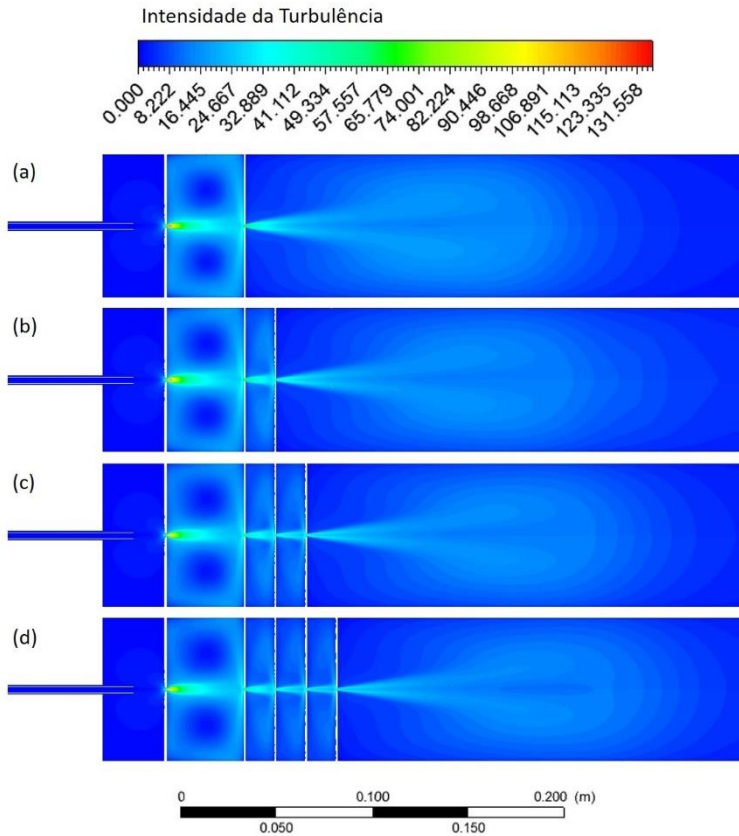
Figura 13 - Linhas de fluxo para o sistema com: (a) uma; (b) duas; (c) três e (d) quatro lentes considerando  $D_1 = 2,0$  mm.



Fonte: Elaborado pela autora.

O nível de mistura é um fator importante no desempenho do sistema, uma vez que irá assegurar uma reação mais homogênea e uma formação de partículas mais uniforme. De modo a investigar a influência do número de lentes no nível de mistura, a intensidade da turbulência ao longo do sistema foi avaliada, conforme apresentado na Figura 14. A intensidade da turbulência é definida pela relação entre a raiz quadrada média das flutuações da velocidade e a velocidade média do fluxo. Para todos os casos avaliados, pode-se observar que a intensidade da turbulência tem um pico logo após a passagem do fluxo pelo atomizador, em função da significativa expansão do fluxo. Além disso, nota-se que, nesta região, a intensidade da turbulência é extremamente elevada (superior a 100%), o que é, provavelmente, devido à forte componente perpendicular do campo de velocidade do escoamento. E, conforme mencionado anteriormente, nas regiões de recirculação entre as lentes, um elevado nível de mistura é também observado.

Figura 14 - Intensidade da Turbulência para o sistema com: (a) uma; (b) duas; (c) três e (d) quatro lentes considerando  $D_1 = 2,0$  mm.



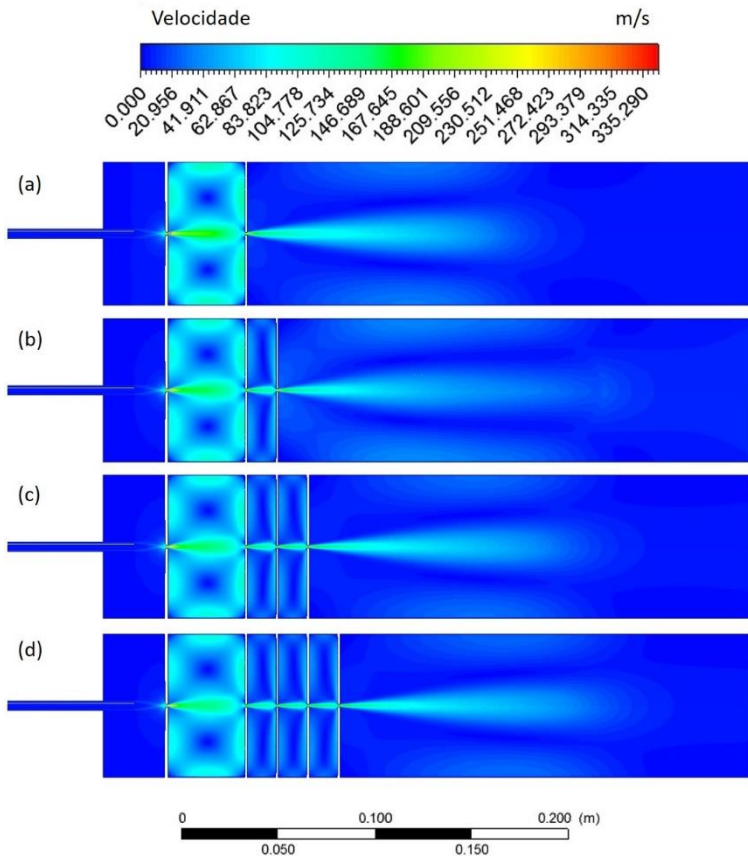
Fonte: Elaborado pela autora.

A fim de avaliar a velocidade do escoamento na presença das lentes aerodinâmicas, a Figura 15 apresenta os contornos de velocidade para um sistema formado por um atomizador de 2.0 mm de diâmetro ( $D_1$ ) e diferentes números de lentes. Pode-se observar que a velocidade do fluido e, conseqüentemente das partículas, tornam-se muito elevadas após a passagem pelo atomizador. Por outro lado, a velocidade nas zonas de recirculação entre as lentes é da mesma ordem que a velocidade do fluido na parte central do reator. Além disso, nota-se que o aumento do número de lentes aerodinâmicas tem uma leve influência



sobre o comportamento do escoamento na região após o atomizador. Em geral, na região após a última lente, a velocidade é muito elevada na linha central do reator devido às zonas de recirculação observadas nas linhas de corrente anteriormente apresentadas. No entanto, observa-se que após a última zona de recirculação, os valores de velocidade rapidamente diminuem.

Figura 15 - Contornos de velocidade para o sistema com: (a) uma; (b) duas; (c) três e (d) quatro lentes considerando  $D_1 = 2,0$  mm.

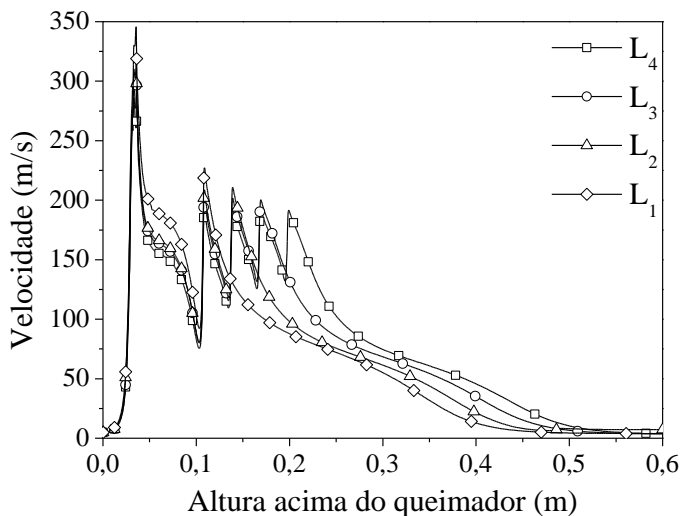


Fonte: Elaborado pela autora.

Para melhor ilustrar a influência dos parâmetros geométricos sobre a velocidade do sistema, a Figura 16 apresenta os perfis de

velocidade avaliados na linha central do reator, considerando diferentes números de lentes. Como pode ser observado, os perfis de velocidade têm um comportamento muito semelhante na região inicial do reator, indicando que o perfil de velocidade é pouco influenciado pela variação do número de lentes nesse intervalo. A velocidade mais elevada atingida no caso com uma única lente ( $L_1/D_1$  com 345 m/s) pode estar relacionada a um maior gradiente de pressão no sistema, como será apresentado a seguir. Em geral, pode-se observar que o fluxo apresenta um comportamento semelhante após o sistema de lentes aerodinâmicas, atingindo uma velocidade média mais elevada no caso com quatro lentes ( $L_4/D_1$ ).

Figura 16 - Perfis de velocidade considerando diferentes números de lentes e  $D_1 = 2,0$  mm.

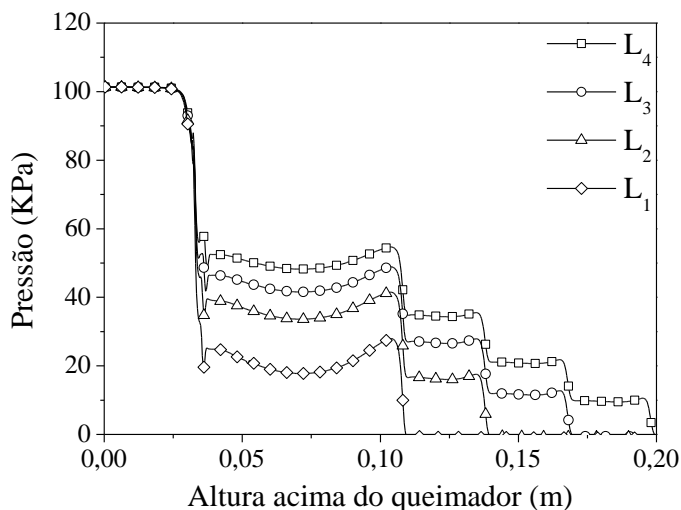


Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo Wegner et al. (2006), a expansão do fluxo através de um bocal convergente (atomizador) acontece em regime subsônico independente da relação de pressão aplicada entre a entrada e a saída do reator. O fluxo tende a expandir-se para pressões ainda menores do que a estipulada na condição de contorno de saída do reator e parâmetros como a pressão do gás, a geometria do atomizador e a relação entre as pressões no interior e no exterior do reator determinam o gradiente de pressão no sistema. A Figura 17 apresenta a influência da variação do

número de lentes aerodinâmicas sobre o perfil de pressão do sistema. Pode-se observar, para todos os casos avaliados, que a passagem através dos orifícios das lentes provoca uma grande perda de pressão, alcançando valores muito menores do que os estipulados na entrada do sistema. Além disso, pode-se notar que a perda de pressão após a passagem pelo primeiro orifício é menor para o caso com maior número de lentes ( $L_4/D_1$ ). Este gradiente de pressão, embora represente um aumento de custo para o processo, é essencial para a performance do sistema.

Figura 17 - Perfis de pressão considerando diferentes números de lentes e  $D_1 = 2,0$  mm.

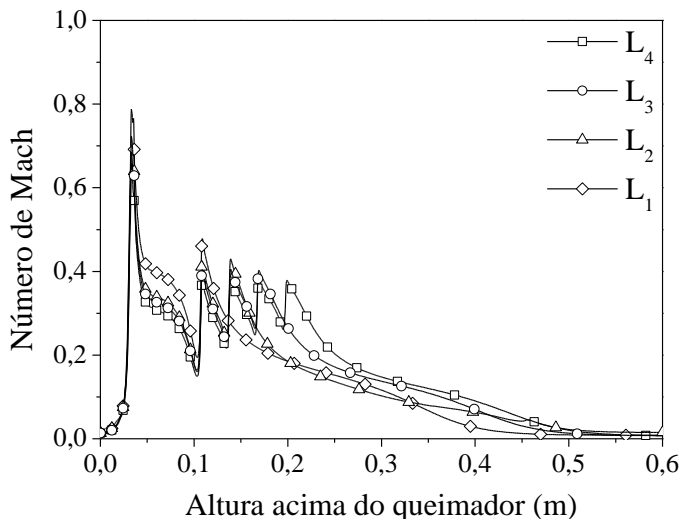


Fonte: Elaborado pela autora.

A presença de expansão supersônica e ondas de choque podem impactar a configuração do fluxo e a distribuição de partículas. Na Figura 18 estão apresentadas as curvas para o número de Mach ( $Ma$ ) avaliadas na linha central do reator para diferentes números de lentes aerodinâmicas. O número de Mach é definido pela razão entre a velocidade da mistura e a velocidade do som local. Em todos os casos avaliados, pode-se observar a condição de escoamento subsônico ( $Ma < 1$ ). No entanto,  $Ma$  pode atingir valores próximos a 0,8 durante a passagem do fluxo pelo atomizador, indicando que os efeitos de compressibilidade são significativos ( $Ma > 0,1$ ) e, portanto, a hipótese

de escoamento incompressível não pode ser adotada. Assim como observado nos perfis de velocidade (Figura 16), o número de Mach é mais elevado para o caso que considera apenas uma lente aerodinâmica. Por outro lado, na região entre as lentes, Ma é próximo de 0,3 e, neste limite, os efeitos de compressibilidade não são muito significativos.

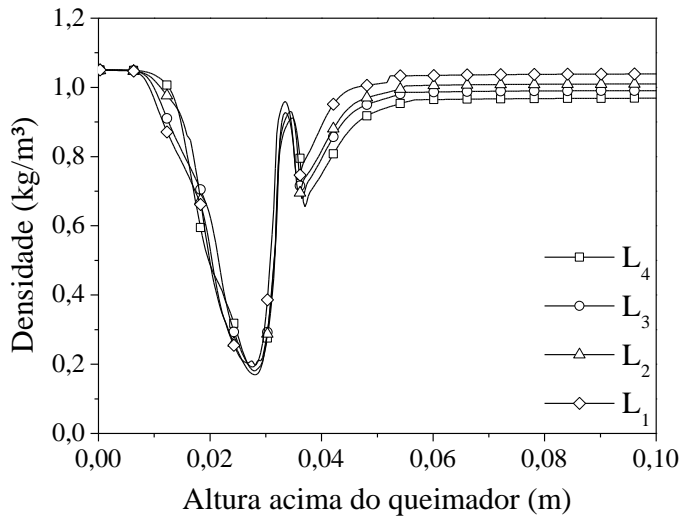
Figura 18 - Número de Mach para diferentes números de lentes e  $D_1 = 2,0$  mm.



Fonte: Elaborado pela autora.

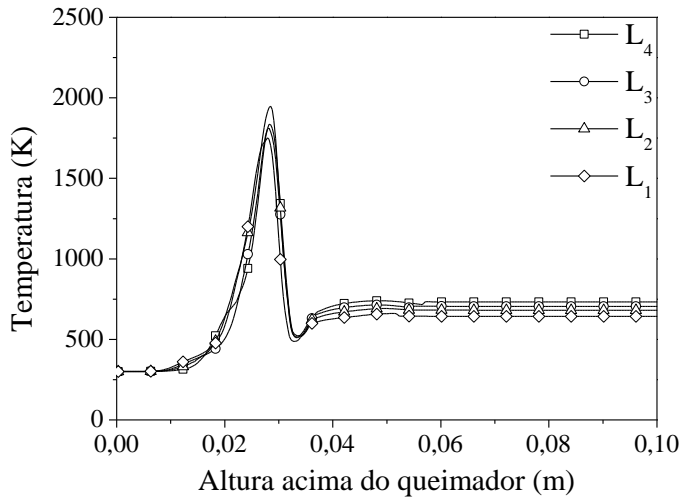
A velocidade do som e, conseqüentemente, o número de Mach, dependem dos valores de densidade e temperatura do fluido. Os perfis de densidade e temperatura, para os casos que consideram a variação do número de lentes, estão apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente. Os resultados apresentados representam apenas a região mais próxima do queimador, uma vez que os perfis não mudam significativamente após este ponto. Pode se observar, para todos os casos avaliados, que a variação do número de lentes não altera significativamente o formato das curvas de densidade e temperatura avaliadas. Inicialmente, um aumento da temperatura e uma conseqüente diminuição da densidade da mistura é observado, como um resultado da combustão do precursor. Após a passagem do fluxo pelo atomizador, a reação é extinta e a temperatura e a densidade permanecem aproximadamente constantes, com um leve aumento da temperatura nos casos em que mais lentes estão presentes.

Figura 19 - Perfis de densidade para diferentes números de lentes e  $D_1 = 2,0$  mm.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 20 - Perfis de temperatura para diferentes números de lentes e  $D_1 = 2,0$  mm.

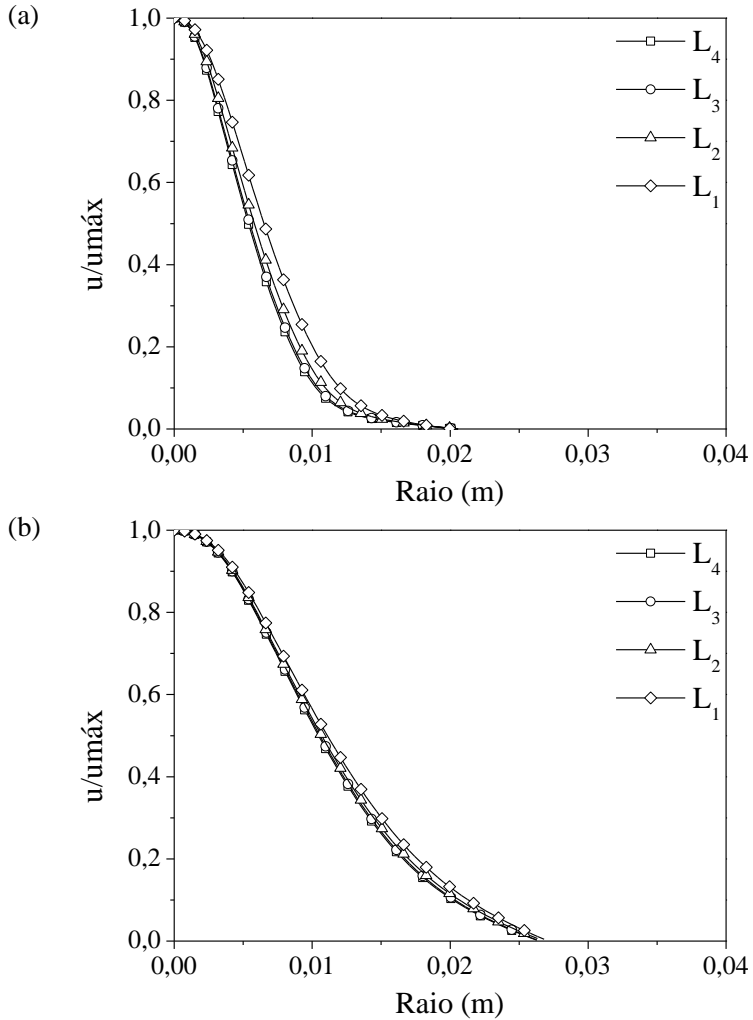


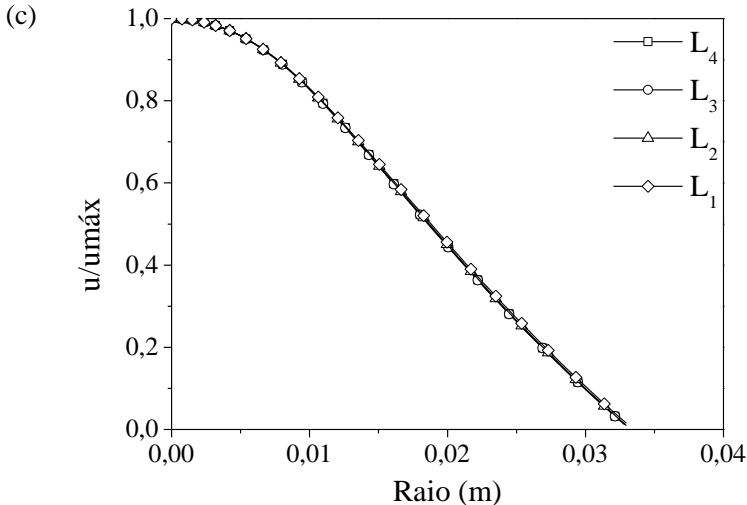
Fonte: Elaborado pela autora.

De acordo com Liu et al. (1995 a, b), um feixe de partículas é formado quando uma suspensão de partículas da corrente gasosa expande através de um atomizador para um ambiente a baixa pressão. A corrente gasosa expande-se a jusante do atomizador, enquanto que as partículas suspensas tendem a reter o movimento que adquiriram na aceleração promovida pelo atomizador. Assim, espera-se observar partículas movendo-se perto da linha central do reator devido a sua inércia, em que as trajetórias podem permanecer inalteradas. Por outro lado, partículas distantes da linha central estão expostas a um forte arraste radial e, por conseguinte, suas trajetórias podem divergir durante a expansão do fluxo. Em geral, partículas pequenas tendem a seguir o fluxo de gás, enquanto que as partículas maiores permanecem nas suas trajetórias iniciais (PISERI et al., 2001). Quando as partículas estão concentradas na linha central do reator, apenas o movimento browniano pode perturbar a configuração alcançada pelo sistema aerodinâmico de direcionamento de partículas, conforme discutido e apresentado por Liu et al. (1995 a, b). As partículas podem ser confinadas próximas ao eixo central do reator através da implementação de um sistema de múltiplas lentes, produzindo, assim, um feixe estreito de partículas.

A fim de prever a distribuição das partículas, a Figura 21 apresenta a distribuição da velocidade axial considerando diferentes números de lentes a diferentes alturas acima da última lente do reator (AAL), ou seja, após a passagem pelo sistema aerodinâmico. As velocidades foram normalizadas com base no valor máximo obtido em cada caso. Pode ser observado na Figura 21-a, referente a uma AAL de 50 mm, que o aumento do número de lentes promove um fluxo menos disperso, o que é desejável para aplicações envolvendo a deposição de partículas para a formação de nanofilmes funcionais. Além disso, pode-se observar que as diferenças na distribuição do fluxo para os casos com três e quatro lentes ( $L_3/D_1$  e  $L_4/D_1$ ) são muito pequenas, o que indica que a utilização de um número superior a quatro lentes não resulta em uma redução significativa da dispersão do fluxo. Já para uma AAL de 100 mm (Figura 21-b), as diferenças são ainda menos significantes e para uma AAL de 200 mm (Figura 21-c), todos os casos apresentaram um comportamento semelhante. Visto que o fluxo se torna mais disperso ao final do reator, para atingir um feixe de partículas mais concentrado, a deposição deve ocorrer próximo a saída do sistema aerodinâmico (baixos valores de AAL). A determinação destes parâmetros é essencial para escolher a correta posição da câmara de deposição, de modo a formar filmes finos de nanopartículas.

Figura 21 - Distribuição de velocidade axial considerando uma ( $L_1$ ), duas ( $L_2$ ), três ( $L_3$ ) e quatro lentes ( $L_4$ ) a uma AAL de (a) 50 mm, (b) 100 mm e (c) 200 mm e  $D_1 = 2,0$  mm.





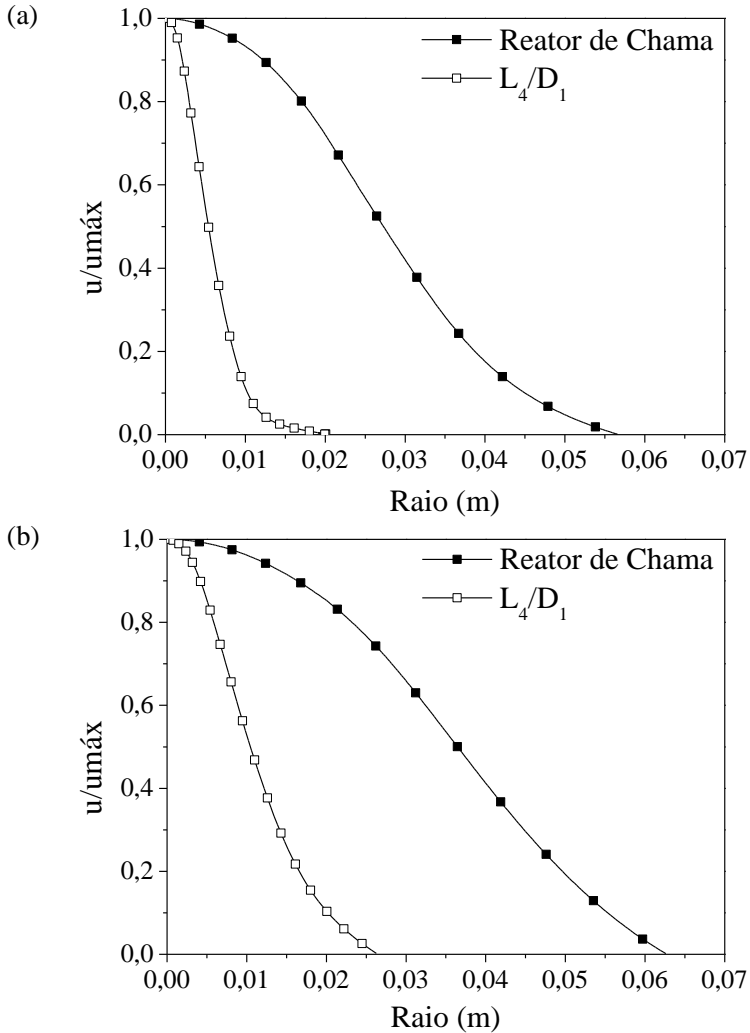
Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.2.2 Comparação entre os sistemas na presença e na ausência de lentes aerodinâmicas

Para ilustrar as diferenças na distribuição radial do fluxo de gás causada pela presença de lentes aerodinâmicas, a Figura 22 apresenta uma comparação da distribuição de velocidade considerando um sistema formado por quatro lentes ( $L_4/D_1$ ) e um sistema formado apenas pelo reator de chama de difusão usual (sem lentes) a uma AAL de 50 mm e 100 mm. Em ambos os casos avaliados, uma melhora significativa no direcionamento das partículas é observado, especialmente a uma AAL de 50 mm. Pode-se observar que a presença das lentes aerodinâmicas foi capaz de restringir o fluxo principal a uma região de cerca de 1/3 da região equivalente ao sistema sem lentes sendo, portanto, uma excelente ferramenta para a formação do feixe de partículas.



Figura 22 - Distribuição de velocidade considerando um sistema formado por quatro lentes ( $L_4/D_1$ ) e um sistema formado pelo reator de chama de difusão (sem lentes) a uma AAL de: (a) 50 mm e (b) 100 mm.

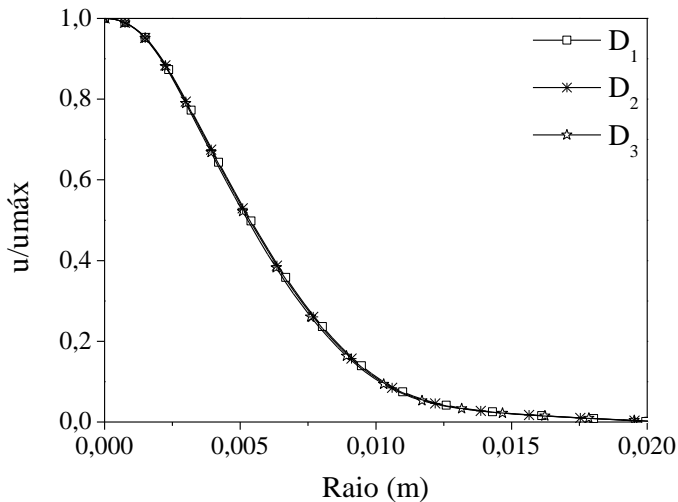


### 4.2.3 Variação do diâmetro do atomizador

Estudos recentes têm demonstrado que a geometria do atomizador representa um papel importante no controle da formação do feixe de partículas. Uma vez que a configuração do atomizador está relacionada ao direcionamento do escoamento e a aceleração das partículas, uma geometria apropriada pode ajudar a reduzir o número de lentes necessárias para produzir o feixe de nanopartículas (LIU et al., 1995 a, b). Dessa forma, atomizadores de diferentes diâmetros foram avaliados a fim de investigar sua influência na distribuição radial do fluxo principal.

A Figura 23 apresenta os perfis de velocidade normalizados referentes à um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas e diferentes diâmetros de atomizador, avaliados a uma AAL de 50 mm. Os resultados revelam que os diferentes diâmetros de atomizador avaliados neste trabalho não possuem uma influência significativa no direcionamento das partículas.

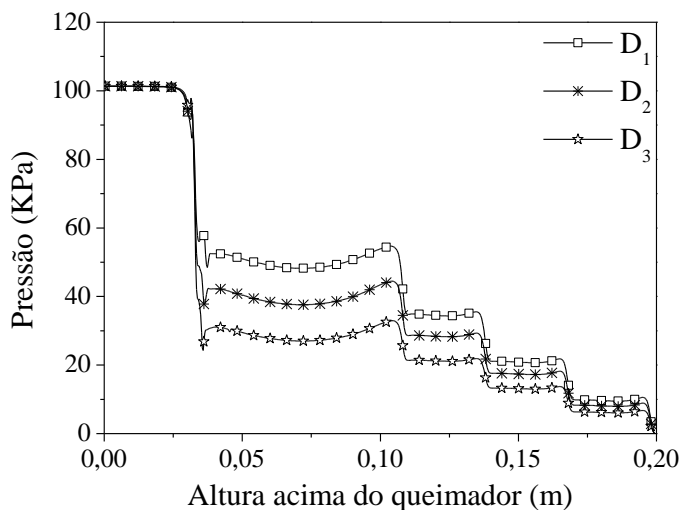
Figura 23 - Distribuição de velocidade axial considerando diferentes diâmetros de atomizador a uma AAL de 50 mm e um sistema formado pelo acoplamento do reator de chama a quatro lentes aerodinâmicas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Por outro lado, ao avaliar a influência da variação dos diâmetros nos perfis de pressão do sistema, na Figura 24, pode-se observar que a perda de pressão aumenta significativamente com a diminuição do diâmetro do atomizador. E, conforme mencionado anteriormente, este gradiente de pressão é essencial para a performance do sistema.

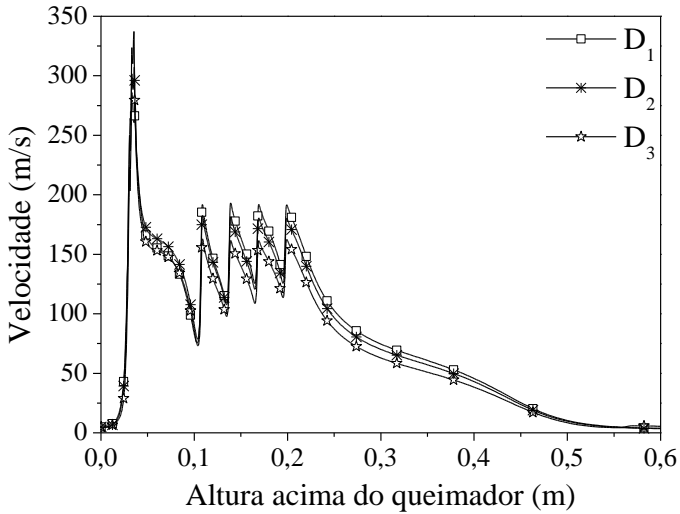
Figura 24 - Perfis de pressão considerando diferentes diâmetros de atomizador em um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Visto que a geometria do atomizador pode apresentar um efeito notável sobre a velocidade do fluxo, ao avaliar diferentes diâmetros de atomizador, na Figura 25, observa-se que a velocidade aumenta à medida que se diminui o diâmetro do atomizador e que o fluxo apresenta velocidade máxima na linha central logo após a saída do atomizador. Em geral, os casos avaliados apresentaram um pico de velocidade em torno de 285-335 m/s. A velocidade após o sistema de lentes aerodinâmicas tende a ser mais elevada nos casos onde os maiores diâmetros são empregados, uma vez que a perda de pressão é mais baixa nestes casos.

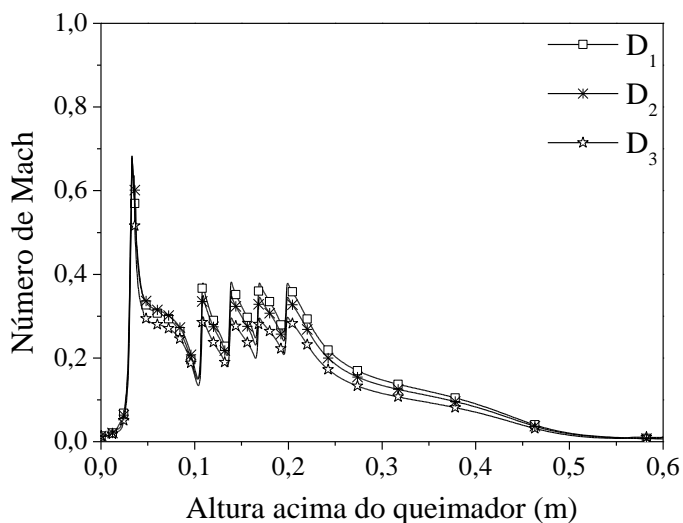
Figura 25 - Perfis de velocidade considerando diferentes diâmetros de atomizador em um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Conforme mencionado anteriormente, a presença de expansão supersônica pode influenciar significativamente a configuração do fluxo e a distribuição das partículas. Em geral, o número de Mach é pouco afetado pelas alterações no diâmetro do atomizador, conforme observado na Figura 26. Contudo, pode-se observar que o sistema com o maior diâmetro ( $D_1 = 2,0$  mm) apresentou números de Mach mais elevados, o que pode ser explicado pelo aumento da velocidade (Figura 25) e da densidade (Figura 27), como será discutido a seguir.

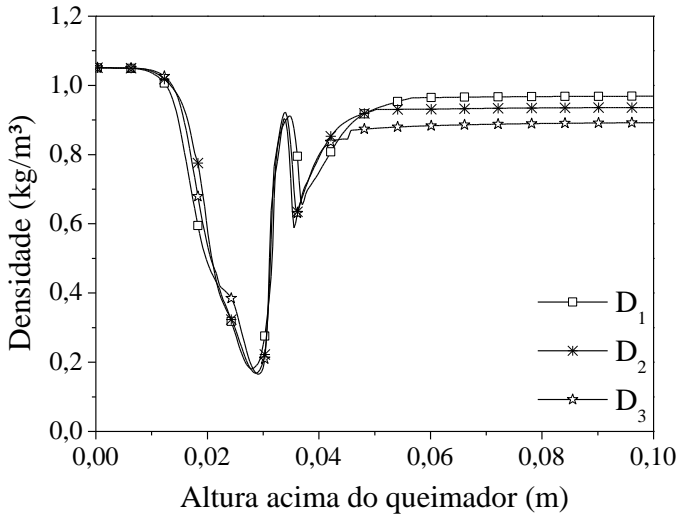
Figura 26 - Número de Mach para diferentes diâmetros de atomizador em um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas.



Fonte: Elaborado pela autora.

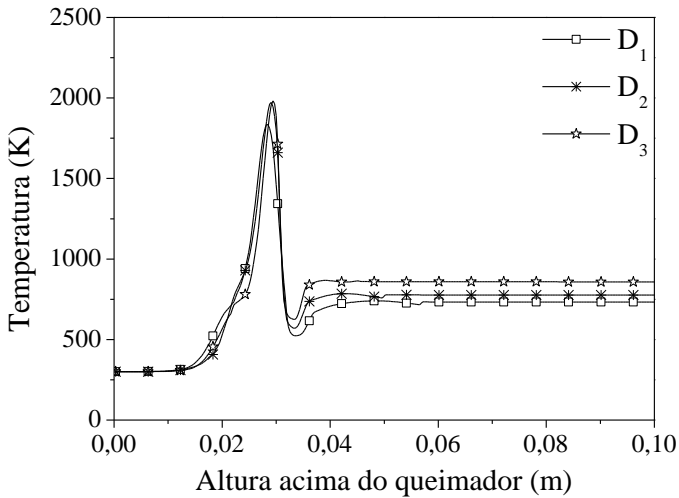
Assim como nos casos que avaliam diferentes números de lentes, para os casos que consideram diferentes diâmetros de atomizador, os perfis de densidade e temperatura são muito semelhantes (Figura 27 e Figura 28), podendo-se observar apenas uma pequena diminuição da temperatura quando diâmetros maiores são empregados. Estas pequenas variações podem ser relacionadas com o aumento da pressão absoluta, anteriormente apresentada na Figura 24.

Figura 27 - Perfis de densidade para diferentes diâmetros de atomizador em um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 28 - Perfis de temperatura para diferentes diâmetros de atomizador em um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas.



Fonte: Elaborado pela autora.

Segundo Wegner et al. (2006), o controle das características do escoamento é muito importante para determinar o melhor modo de operação do sistema de deposição de partículas, assim como o seu desempenho em termos de distribuição de massa e eficiência de produção.

Portanto, considerando a necessidade de condições de deposição mais amenas, a fim de preservar as características do substrato onde o filme de nanopartículas será formado por exemplo, o sistema formado pelo reator de chama de difusão acoplado ao sistema com quatro lentes aerodinâmicas ( $L_4$ ) e um atomizador de 2,0 mm de diâmetro ( $D_1$ ), apresentou o melhor desempenho em relação às demais variações geométricas propostas, sendo, portanto, a configuração ótima do reator para a aplicação desejada. Esta configuração, além de permitir que a coleta de partículas ocorra mais próxima ao fundo do reator, o que garante condições de temperatura mais amenas, apresentou o melhor desempenho no direcionamento do fluxo e, conseqüentemente, das partículas e também a menor perda de pressão absoluta do sistema, parâmetro diretamente relacionado ao custo do processo.





## 5. CONCLUSÃO

O acoplamento entre as tecnologias de síntese em reator de chama de difusão e deposição através do uso de lentes aerodinâmicas é uma abordagem muito promissora para a produção de nanomateriais e sistemas nanoestruturados. Assim, um controle refinado sobre as condições aerodinâmicas durante a síntese e deposição das partículas é fundamental para alcançar as melhores condições de operação do reator.

Neste trabalho foi realizada a investigação numérica do comportamento fluidodinâmico do processo de formação e deposição de nanopartículas em reator de chama de difusão acoplado ao sistema de lentes aerodinâmicas tendo como base equações para a conservação da massa, quantidade de movimento, energia e frações de mistura das espécies químicas. As simulações foram conduzidas considerando diferentes metodologias numéricas, geometrias e configurações do sistema, a fim de validar os dados experimentais obtidos na literatura e fornecer informações acerca do comportamento fluidodinâmico do processo.

Para a validação dos dados experimentais referentes ao perfil de temperatura e ao consumo de combustível, observou-se que o modelo formado pelo esquema *COUPLED* combinado à função matemática *Beta* e às funções de interpolação de 1ª ordem obteve uma implementação mais robusta e eficiente, apresentando o melhor desempenho em comparação aos demais casos avaliados.

Para os casos que consideram as lentes aerodinâmicas acopladas ao reator de chama, os resultados obtidos mostram que o sistema formado é capaz de restringir o fluxo principal a uma região de cerca de 1/3 da região equivalente ao reator de chama sem as lentes, auxiliando a deposição das nanopartículas. Em particular, a utilização de um sistema formado por quatro lentes aerodinâmicas, considerando um atomizador com 2,0 mm de diâmetro, apresentou-se como a configuração ótima do reator para a aplicação desejada, visto que esta configuração permite que a coleta das partículas ocorra mais próxima ao fundo do reator, proporciona uma melhora significativa no direcionamento do fluxo e, conseqüentemente, das partículas e também a menor perda de pressão absoluta do sistema.

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se destacar:

1. avaliação da influência de outras condições operacionais como vazão de oxigênio, vazão de combustível e pressão na saída do sistema;
2. avaliação da influência de outras condições geométricas, como a distância entre o queimador e o atomizador, a distância entre o atomizador e as lentes, a distância entre as lentes, o diâmetro do orifício das lentes e o número de lentes;
3. análise do filme de partículas formado em relação à espessura e número de partículas presentes;
4. refino de malha e o uso de malhas representando a geometria real do sistema, englobando uma análise tridimensional.

## REFERÊNCIAS

AKHTAR, M. K.; LIPSCOMB, G. G.; PRATSINIS, S. E. Monte Carlo Simulation of Particle Coagulation and Sintering. **Aerosol Science and Technology**, v. 21, n. 1, p. 83–93, 12 jan. 1994.

AKHTAR, M. K.; XIONG, Y.; PRATSINIS, S. E. Vapor synthesis of titania powder by titanium tetrachloride oxidation. **Journal of Aerosol Science**, v. 22, n. SUPPL. 1, p. 35–38, 1991.

ATHANASSIOU, E. K.; GRASS, R. N.; STARK, W. J. Chemical Aerosol Engineering as a Novel Tool for Material Science: From Oxides to Salt and Metal Nanoparticles. **Aerosol Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 161–172, 2010.

BARBORINI, E. et al. Batch fabrication of metal oxide sensors on micro-hotplates. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 18, p. 55015, 2008.

BILGER, R. W. Turbulent diffusion. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 21, p. 101–135, 1989.

BOLLA, M. et al. Influence of turbulence–chemistry interaction for n - heptane spray combustion under diesel engine conditions with emphasis on soot formation and oxidation. **Combustion Theory and Modelling**, v. 18, n. 2, p. 330–360, 7 abr. 2014.

BONGIORNO, G. et al. Electronic properties and applications of cluster-assembled carbon films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 17, n. 6, p. 427–441, 2006.

BRIESEN, H.; FUHRMANN, A.; PRATSINIS, S. E. The effect of precursor in flame synthesis of SiO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Science**, v. 53, n. 24, p. 4105–4112, dez. 1998.

BUDDHIRAJU, V. S.; RUNKANA, V. Simulation of nanoparticle synthesis in an aerosol flame reactor using a coupled flame dynamics-monodisperse population balance model. **Journal of Aerosol Science**, v. 43, n. 1, p. 1–13, 2012.

BUESSER, B.; GRÖHN, A. J. Multiscale Aspects of Modeling Gas-Phase Nanoparticle Synthesis. **Chemical Engineering and Technology**, v. 35, n. 7, p. 1133–1143, 2012.

BUESSER, B.; GRÖHN, A. J.; PRATSINIS, S. E. Sintering Rate and Mechanism of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Molecular Dynamics. **The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces**, v. 115, n. 22, p. 11030–11035, 9 jun. 2011.

BUESSER, B.; PRATSINIS, S. E. Design of Nanomaterial Synthesis by Aerosol Processes. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 3, n. 1, p. 103–127, 2012.

BURKE, S. P.; SCHUMANN, T. E. W. Diffusion Flames. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 20, n. 10, p. 998–1004, 1 out. 1928.

CAMENZIND, A.; CASERI, W. R.; PRATSINIS, S. E. Flame-made nanoparticles for nanocomposites. **Nano Today**, v. 5, n. 1, p. 48–65, 2010.

CARBONE, R. et al. Retroviral microarray-based platform on nanostructured TiO<sub>2</sub> for functional genomics and drug discovery. **Biomaterials**, v. 28, n. 13, p. 2244–53, abr. 2007.

CHAGGER, H. K. et al. The formation of SiO<sub>2</sub> from hexamethyldisiloxane combustion in counterflow methane-air flames. **Symposium (International) on Combustion**, v. 26, n. 2, p. 1859–1865, 1996.

CORBELLI, G. et al. Highly deformable nanostructured elastomeric electrodes with improving conductivity upon cyclical stretching. **Advanced Materials**, v. 23, n. 39, p. 4504–4508, 2011.

DAS, S.; GARRICK, S. C. The effects of turbulence on nanoparticle growth in turbulent reacting jets. **Physics of Fluids**, v. 22, n. 10, p. 103303, 2010.

DEBONIS, J. R. Progress Toward Large-Eddy Simulations for Prediction of Realistic Nozzle Systems. **Journal of Propulsion and Power**, v. 23, n. 5, p. 971–980, 1 set. 2007.

DELLA FOGLIA, F. et al. Hydrogen production by photocatalytic membranes fabricated by supersonic cluster beam deposition on glass fiber filters. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 25, p. 13098–13104, 2014.

DIEDERICH, L. et al. Supercapacitors based on nanostructured carbon electrodes grown by cluster-beam deposition. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 1999, p. 2662–2664, 1999.

EGGERSDORFER, M. L. et al. Multiparticle sintering dynamics: from fractal-like aggregates to compact structures. **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 27, n. 10, p. 6358–67, 17 maio 2011.

EGGERSDORFER, M. L.; PRATSINIS, S. E. Agglomerates and aggregates of nanoparticles made in the gas phase. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 1, p. 71–90, 2014.

ERMAK, D. L.; BUCKHOLZ, H. Numerical integration of the Langevin equation: Monte Carlo simulation. **Journal of Computational Physics**, v. 35, n. 2, p. 169–182, abr. 1980.

FLUENT, A. Ansys Fluent Theory Guide. **ANSYS Inc., USA**, v. 15317, n. November 2013, p. 724–746, 2011.

FOX, R. O. **Computational Fluid Dynamics**. [s.l.] Elsevier, 2006. v. 31

GOO, J. Numerical simulation of aerosol concentration at atmospheric pressure by a cascade of aerodynamic slit lenses. **Journal of Aerosol Science**, v. 33, n. 11, p. 1493–1507, 2002.

GRÖHN, A. Scale-up of Flame Aerosol Synthesis by Computational Fluid Dynamics. n. 22003, 2014.

GRÖHN, A. J. et al. Design of turbulent flame aerosol reactors by mixing-limited fluid dynamics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 6, p. 3159–3168, 2011.

ISRAEL, G. W.; FRIEDLANDER, S. K. High-speed beams of small particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 24, n. 3, p. 330–337, 1967.

JANG, H. D. POWDER TECHNOLOGY Experimental study of synthesis of silica nanoparticles by a bench-scale diffusion flame reactor. v. 5910, n. 0, p. 102–108, 2001.

JANG, H. D.; KIM, S. K. Controlled synthesis of titanium dioxide nanoparticles in a modified diffusion flame reactor. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 3–4, p. 627–637, 2001.

JENNY, P.; ROEKAERTS, D.; BEISHUIZEN, N. Modeling of turbulent dilute spray combustion. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 6, p. 846–887, 2012.

JHO, J. H. et al. Synthesis and photocatalytic property of a mixture of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> doped with Fe by mechanical alloying process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, n. 1–2, p. 386–389, 2008.

JOHANNESSEN, T. et al. Applications in Catalysis and Product / Process Engineering. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 82, n. November, p. 1444–1452, 2004.

JOHANNESSEN, T.; PRATSINIS, S. E.; LIVBJERG, H. Computational fluid-particle dynamics for the flame synthesis of alumina particles. v. 55, 2000.

JOHANNESSEN, T.; PRATSINIS, S. E.; LIVBJERG, H. Computational analysis of coagulation and coalescence in the flame synthesis of titania particles. **Powder Technology**, v. 118, n. 3, p. 242–250, 2001.

KAMMLER, H. K.; PRATSINIS, S. E. Scaling-up the production of nanosized SiO<sub>2</sub> -particles in a double diffusion flame aerosol reactor. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 1, n. 4, p. 467–477, 2000.

KARAN, N. S. et al. Diffusion flame synthesis of hollow, anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. **Materials Science and Engineering: B**, v. 163, p. 128–133, 2009.

KEE, R. J. et al. Chemkin-III: a fortran chemical kinetics package for the analysis of gas- phase chemical and plasma kinetics. **Work**, n. May, p. 3–164, 1996.

KIRCHHOF, M. J.; SCHMID, H.-J.; PEUKERT, W. Three-dimensional simulation of viscous-flow agglomerate sintering. **Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics**, v. 80, n. 2 Pt 2, p. 26319, 31 ago. 2009.

KOCH, W.; FRIEDLANDER, S. . The effect of particle coalescence on the surface area of a coagulating aerosol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 140, n. 2, p. 419–427, dez. 1990.

KONG, W.; SHAN, J.; JU, Y. Flame synthesis and effects of host materials on Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> co-doped upconversion nanophosphors. **Materials Letters**, v. 64, n. 6, p. 688–691, 2010.

KOPARDE, V. N.; CUMMINGS, P. T. Phase transformations during sintering of titania nanoparticles. **ACS nano**, v. 2, n. 8, p. 1620–4, 24 ago.

2008.

KRAFT, M. Modelling of particulate processes. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 23, n. March, p. 18–35, 2005.

LAUNDER, B. E.; REECE, G. J.; RODI, W. Progress in the development of a Reynolds-stress turbulence closure. **Journal of Fluid Mechanics**, v. 68, n. 3, p. 537, 29 mar. 2006.

LEE, J. W.; YI, M. Y.; LEE, S. M. Inertial focusing of particles with an aerodynamic lens in the atmospheric pressure range. **Journal of Aerosol Science**, v. 34, n. 2, p. 211–224, 2003.

LEE, S. H. et al. Reversible lithium-ion insertion in molybdenum oxide nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 20, n. 19, p. 3627–3632, 2008.

LIU, P. et al. Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: I. Theory of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions. **Aerosol Science and Technology**, v. 22, n. 3, p. 293–313, 1995a.

LIU, P. et al. Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions. **Aerosol Science and Technology**, v. 22, n. 3, p. 314–324, 1995b.

MÄDLER, L. et al. Direct formation of highly porous gas-sensing films by in situ thermophoretic deposition of flame-made Pt/SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 114, n. 1, p. 283–295, 2006.

MARELLI, M. et al. Flexible and biocompatible microelectrode arrays fabricated by supersonic cluster beam deposition on SU-8. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 21, n. 4, p. 16, 2010.

MATSUI, M.; AKAOGI, M. Molecular Dynamics Simulation of the Structural and Physical Properties of the Four Polymorphs of TiO<sub>2</sub>. **Molecular Simulation**, v. 6, n. 4–6, p. 239–244, 23 maio 1991.

MAZZA, T. et al. Libraries of cluster-assembled titania films for chemical sensing. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 10, p. 103108, 2005.

MCDANIELS, J. T.; CONTINETTI, R. E.; MILLER, D. R. The Effect of Nozzle Geometry on Cluster Formation in Molecular Beam Sources. **23Rd**

**International Symposium Rarefied Gas Dynamics**, p. 670–677, 2003.

MEHTA, M. et al. Multiscale Modeling of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Production in Flame Reactors: Effect of Chemical Mechanism. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 21, p. 10663–10673, 2010.

MILANI, P. et al. Cluster beam synthesis of nanostructured thin films. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 19, n. 2001, p. 2025–2033, 2001.

MUELLER, R. et al. Non-agglomerated dry silica nanoparticles. **Powder Technology**, v. 140, n. 1–2, p. 40–48, 2004.

MULHOLLAND, G. W. et al. Cluster size distribution for free molecular agglomeration. **Energy & Fuels**, v. 2, n. 4, p. 481–486, 1 jul. 1988.

MURPHY, W. K.; SEARS, G. W. Production of Particulate Beams. **Journal of Applied Physics**, v. 35, n. 6, p. 1986, 1964.

OCHS, R. et al. Development of nanocomposites for anode materials in Li-ion batteries. **Physica Status Solidi (a)**, v. 208, n. 2, p. 471–473, 2011.

OUVRARD, H. et al. High Performance Computing for Computational Science - VECPAR 2008: 8th International Conference, Toulouse, France, June 24-27, 2008. Revised Selected Papers. In: PALMA, J. M. L. M. et al. (Eds.). . Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. p. 465–478.

PIERCE, F.; SORENSEN, C. M.; CHAKRABARTI, A. Computer simulation of diffusion-limited cluster-cluster aggregation with an Epstein drag force. **Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics**, v. 74, n. 2 Pt 1, p. 21411, 25 ago. 2006.

PISERI, P. et al. Production and characterization of highly intense and collimated cluster beams by inertial focusing in supersonic expansions. **Review of Scientific Instruments**, v. 72, n. 5, p. 2261–2267, 2001.

PISERI, P.; TAFRESHI, H. V.; MILANI, P. Manipulation of nanoparticles in supersonic beams for the production of nanostructured materials. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, n. 3–4, p. 195–202, 2004.

POPE, S. B. PDF methods for turbulent reactive flows. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 11, n. 2, p. 119–192, jan. 1985.



- PRATSINIS, S. E. Flame aerosol synthesis of ceramic powders. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 24, n. 3, p. 197–219, 1998.
- PRATSINIS, S. E.; ZHU, W.; VEMURY, S. The role of gas mixing in flame synthesis of titania powders. **Powder Technology**, v. 86, n. 1, p. 87–93, 1996.
- QIU, J. et al. Toward the direct deposition of L1[sub 0] FePt nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 2005, p. 10J319, 2005.
- RAMAN, V.; FOX, R. O. Modeling of Fine-Particle Formation in Turbulent Flames. **Annual Review of Fluid Mechanics**, v. 48, n. 1, p. 159–190, 2016.
- ROTH, P. Particle synthesis in flames. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31 II, p. 1773–1788, 2007.
- SCHAEFER, D. W.; HURD, A. J. Growth and Structure of Combustion Aerosols: Fumed Silica. **Aerosol Science and Technology**, v. 12, n. 4, p. 876–890, 8 jan. 1990.
- SCHIMMOELLER, B.; PRATSINIS, S. E.; BAIKER, A. Flame Aerosol Synthesis of Metal Oxide Catalysts with Unprecedented Structural and Catalytic Properties. **ChemCatChem**, v. 3, n. 8, p. 1234–1256, 2011.
- SETO, T. et al. Sintering of Polydisperse Nanometer-Sized Agglomerates. **Aerosol Science and Technology**, v. 27, n. 3, p. 422–438, 23 set. 1997.
- SHIH, T.-H. et al. A new  $k-\epsilon$  eddy viscosity model for high reynolds number turbulent flows. **Computers & Fluids**, v. 24, n. 3, p. 227–238, mar. 1995.
- SPALDING, D. B. Mathematical Models of Turbulent Flames; A Review. **Combustion Science and Technology**, v. 13, n. 1–6, p. 3–25, 31 out. 2007.
- STARK, W. J.; PRATSINIS, S. E. Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles. **Powder Technology**, v. 126, n. 2, p. 103–108, 2002.
- STROBEL, R. et al. Two-nozzle flame synthesis of Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for NO<sub>x</sub> storage. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 10, p. 2532–2537, 2006.
- STROBEL, R.; PRATSINIS, S. E. Flame aerosol synthesis of smart

nanostructured materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 45, p. 4743–4756, 2007.

SUNG, Y. et al. Large-eddy simulation modeling of turbulent flame synthesis of titania nanoparticles using a bivariate particle description. **AIChE Journal**, v. 60, n. 2, p. 459–472, 19 fev. 2014.

SUNG, Y.; RAMAN, V.; FOX, R. O. Large-eddy-simulation-based multiscale modeling of TiO<sub>2</sub> nanoparticle synthesis in a turbulent flame reactor using detailed nucleation chemistry. **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 19, p. 4370–4381, 2011.

SWIHART, M. T.; GIRSHICK, S. L. Thermochemistry and Kinetics of Silicon Hydride Cluster Formation during Thermal Decomposition of Silane. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 1, p. 64–76, 16 jan. 1999.

TELEKI, A. et al. In situ coating of flame-made TiO<sub>2</sub> particles with nanothin SiO<sub>2</sub> films. **Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids**, v. 24, n. 21, p. 12553–8, 4 nov. 2008.

TEOH, W. Y.; AMAL, R.; MÄDLER, L. Flame spray pyrolysis: An enabling technology for nanoparticles design and fabrication. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1324–1347, 2010.

TROMMER, R. M.; ALVES, A. K.; BERGMANN, C. P. Synthesis, characterization and photocatalytic property of flame sprayed zinc oxide nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 491, n. 1–2, p. 296–300, 2010.

TSUJI, H. Counterflow diffusion flames. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 8, n. 2, p. 93–119, 1982.

ULRICH, G. D. Theory of Particle Formation and Growth in Oxide Synthesis Flames. **COMBUSTION SCIENCE AND TECHNOLOGY**, 27 abr. 2007.

ULRICH, G. D.; MILNES, B. A.; SUBRAMANIAN, N. S. Particle Growth in Flames. II: Experimental Results for Silica Particles. **Combustion Science and Technology**, v. 14, n. 4–6, p. 243–249, 2 out. 1976.

WANG, G.; GARRICK, S. C. Modeling and simulation of titania synthesis in two-dimensional methane-air flames. **Journal of Nanoparticle**

**Research**, v. 7, n. 6, p. 621–632, 2005.

WANG, X. et al. Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: II. Numerical Simulation of Particle Motion Through Aerodynamic Lenses. **Aerosol Science and Technology**, v. 39, n. 7, p. 624–636, 2005.

WEGNER, K. et al. Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 39, n. 22, p. R439–R459, 2006.

WEGNER, K. et al. Pilot plants for industrial nanoparticle production by flame spray pyrolysis. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 29, n. 29, p. 251–265, 2011.

WEGNER, K. et al. High-rate production of functional nanostructured films and devices by coupling flame spray pyrolysis with supersonic expansion. **Nanotechnology**, v. 23, n. 18, p. 185603, 2012.

WEGNER, K.; PRATSINIS, S. E. Scale-up of nanoparticle synthesis in diffusion flame reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 20, p. 4581–4589, 2003.

WEGNER, K.; PRATSINIS, S. E. Gas-phase synthesis of nanoparticles: Scale-up and design of flame reactors. **Powder Technology**, v. 150, n. 2 SPEC. ISS., p. 117–122, 2005.

WEST, R. H. et al. Toward a Comprehensive Model of the Synthesis of TiO<sub>2</sub> Particles from TiCl<sub>4</sub>. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 19, p. 6147–6156, 21 set. 2007.

WIDIYASTUTI, W. et al. Nanoparticle formation through solid-fed flame synthesis: Experiment and modeling. **AIChE Journal**, v. 55, n. 4, p. 885–895, 1 abr. 2009.

XIONG, Y.; PRATSINIS, S. E. Gas phase production of particles in reactive turbulent flows. **Journal of Aerosol Science**, v. 22, n. 5, p. 637–655, jan. 1991.

YAKHOT, V.; ORSZAG, S. A. Renormalization group analysis of turbulence. I. Basic theory. **Journal of Scientific Computing**, v. 1, n. 1, p. 3–51, [s.d.].

YU, M. Z.; LIN, J. Z.; CHAN, T. L. Effect of precursor loading on non-

spherical TiO<sub>2</sub> nanoparticle synthesis in a diffusion flame reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 9, p. 2317–2329, 2008.

ZHANG, C. et al. Determination of the Scalar Friction Factor for Nonspherical Particles and Aggregates Across the Entire Knudsen Number Range by Direct Simulation Monte Carlo (DSMC). **Aerosol Science and Technology**, 4 maio 2012.

ZHANG, X. et al. A Numerical Characterization of Particle Beam Collimation by an Aerodynamic Lens-Nozzle System: Part I. An Individual Lens or Nozzle. **Aerosol Science and Technology**, v. 36, n. 5, p. 617–631, 2002.

ZHANG, X. Aerosol Synthesis of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. 2011.

ZHONG, B.-J. et al. 3-D simulation of soot formation in a direct-injection diesel engine based on a comprehensive chemical mechanism and method of moments. **Combustion Theory and Modelling**, v. 16, n. June 2013, p. 143–171, 2012.