

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA GERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS A PARTIR DA
ATOMIZAÇÃO DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO

Clarice Dias do Amaral

São Carlos – SP
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DA GERAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS A PARTIR DA
ATOMIZAÇÃO DE SOLUÇÕES DE CLORETO DE SÓDIO

Clarice Dias do Amaral

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Dr. José Renato Coury

São Carlos – SP
2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A485eg

Amaral, Clarice Dias do.

Estudo da geração de nanopartículas a partir da atomização de soluções de cloreto de sódio / Clarice Dias do Amaral. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

102 f.

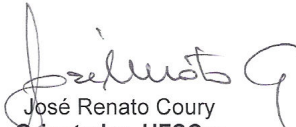
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Engenharia química. 2. Nanopartículas. 3. Atomização. 4. Tamanho de gotas. 5. Solução aquosa. I. Título.

CDD: 660 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE
CLARICE DIAS DO AMARAL APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS, EM 22 DE FEVEREIRO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:



José Renato Coury
Orientador, UFSCar



Osvaldir Pereira Taranto
UNICAMP



Vádila Giovana Guerra
UFSCar

RESUMO

Partículas de dimensões nanométricas estão, desde alguns anos, sendo alvo de pesquisa em todo o mundo, não apenas pelos possíveis riscos que oferecem quando inaladas, mas também pela ampla gama de aplicações e aperfeiçoamentos obtidos com o seu emprego. Uma forma interessante e econômica de gerar estas partículas de escala nanométrica é através da atomização de uma solução contendo sal. Com a atomização da solução, gera-se uma nuvem de gotas que são evaporadas pela troca de calor com o ambiente. As nanopartículas de sal são então incorporadas na corrente de ar seco, formando um aerossol. Neste método, o tamanho das partículas pode ser controlado pela concentração da solução atomizada. O presente trabalho teve como objetivo estudar o esse mecanismo de geração de nanopartículas. Este estudo foi feito através da investigação das distribuições de tamanho de gotas e partículas para diferentes concentrações de sal. As nanopartículas foram geradas através da atomização de soluções de cloreto de sódio de diferentes concentrações, sendo que tais soluções foram caracterizadas quanto à densidade, viscosidade e tensão superficial. No processo de atomização trabalhou-se com dois atomizadores distintos quanto ao material e geometria, mas ambos eram do tipo duplo-fluido (gás-líquido). Um dos atomizadores foi construído nas dependências do DEQ-UFSCar e o outro era um inalador comercial da marca NS. As medidas de distribuição de tamanhos das gotas foram feitas utilizando o equipamento Malvern Spraytec. A distribuição de tamanhos e a concentração das partículas foram determinadas por meio de um Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (SMPS), da TSI, sendo a amostragem feita diretamente no aerossol. Os resultados referentes às nanopartículas mostraram que à medida que se aumentou a concentração da solução salina, observou-se um aumento do diâmetro médio das partículas, assim como um incremento no número das mesmas. Os dados de distribuição de tamanho de gotas foram associados às propriedades físicas de cada solução e não mostraram variações consideráveis à medida que a solução de NaCl tornava-se mais concentrada. Os resultados descartam a possibilidade de que o número de partículas aumente devido a um incremento no número de gotas, já que o diâmetro das mesmas foi virtualmente o mesmo em todos os testes realizados. O aumento do número total de nanopartículas é provavelmente devido ao mecanismo de secagem das gotas. Ficou evidenciado que uma gota gera mais que uma partícula e que essa tendência aumenta com a concentração da solução salina, tendendo assintoticamente a um valor constante. Uma expressão empírica correlacionando o número de partículas geradas à concentração salina da solução atomizada é proposta e representa com fidelidade os dados experimentais.

ABSTRACT

Particles of nanometric dimensions are subjected, in recent years, to extensive research all over the world, not only for the possible risks that they cause when inhaled, but also for the wide range of applications and improvements obtained with their employment. An interesting and economical form of generating these particles in the nanometric scale is through the atomization of a salt solution. With the atomization of the solution, a cloud of drops is generated, which is subsequently evaporated by heat exchange with the surrounding gas. The salt nanoparticles are then incorporated in the flowing gas, forming an aerosol. In this method, the size of the particles can be controlled by changing the concentration of the atomized solution. The present work had as objective the study of this generation mechanism. This study was made through the investigation of the size distributions of drops and particles at different salt concentrations. The nanoparticles were generated through the atomization of solutions of sodium chloride that were characterized regarding their density, viscosity and surface tension. In the atomization process two different atomizers were utilized. They were made of different material and geometry, but both were twin-fluid (gas-liquid) atomizers. One of the atomizers was built in the at DEQ-UFSCar and the other was a commercial inhalator named NS. The measurements of drop size distribution were made using the equipment Malvern Spraytec. The distribution of sizes and concentration of the particles were obtained through the electrical mobility particle analyzer SMPS, from TSI, where the sampling was made directly from the aerosol. The results showed that the increase in the concentration of the saline solution resulted in an increase of the particles median diameter. Also, an increment in the number of particles was observed with the increase in the saline solution concentration. The drop size distribution was associated to the physical properties of each solution and they did not show considerable variations as the solution of NaCl became more concentrated. These results discard the possibility that the number of particles increases due to an increment in the number of drops with salt concentration, since their size was virtually the same in all tests performed. The increase in the total number of nanoparticles is probably due to the drying mechanism of the drops. It was evidenced that a single drop generates more than a particle and that tendency increases with the concentration of the saline solution, tending asymptotically to a constant value. An empiric expression correlating the number of particles generated to the saline concentration of the atomized solution it is proposed and it represents well the experimental data.

*Aos meus pais,
Maria Edma e João Batista*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por iluminar o meu caminho, pela proteção diária e por não me deixar desanimar.

Agradeço ao professor José Renato Coury, meu orientador, pela oportunidade de realizar esse trabalho. Agradeço pela sua sutileza ao dizer quando algo não estava bom, pela paciência com a minha inexperiência no assunto e pela generosidade ao ensinar. Obrigada por de verdade ter sido um orientador.

Aos meus pais eu agradeço por apesar da distância, serem meu porto seguro, meu conforto, tudo na minha vida. Sem o apoio de vocês eu não teria conseguido.

As minhas irmãs Janaína e Karina eu agradeço pelo companheirismo, amor, amizade, por me fazerem dar tantas risadas. Obrigada por serem tão presentes na minha vida.

A toda a minha família que mesmo de longe está sempre torcendo por mim, eu agradeço de coração.

Ao Pedro eu agradeço pelo amor, amizade, companheirismo, incentivo, paciência, enfim, por tudo. Obrigada por fazer parte da minha vida e por me fazer tão feliz.

Agradeço ao professor Fábio Arouca pela disposição em me ajudar com a realização desse trabalho, me dando todo suporte para operar o SMPS. Obrigada pela paciência e pelos ensinamentos.

Agradeço a professora Vádila Giovana Guerra pela grande ajuda com os experimentos de gota, pela paciência comigo, pelas idéias e persistência em encontrar um atomizador adequado aos nossos objetivos.

Agradeço aos funcionários e professores do Departamento de Engenharia Química da UFSCar por toda e qualquer ajuda. Em especial ao professor Freire por ter cedido o tensiômetro, ao professor Marco Giulietti pela colaboração e ao senhor Oscar pela grande disposição.

Agradeço aos amigos, que são aqueles que fazem dessa jornada algo mais leve e divertido. Portanto agradeço à Bruna, Priscilinha, Anamaria, Renata, Isabel e Juliana. Em especial agradeço a Giovana e ao Sérgio pela convivência e amizade de anos. Obrigada por me agüentarem mais esses dois anos.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Química pela oportunidade de realizar o mestrado e ao CNPq e à Fapesp pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho, o meu muito obrigada.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iv
NOMENCLATURA	v
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
2.1. Objetivos Gerais	4
2.2. Objetivos Específicos	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. Aspectos da atomização	5
3.1.1. Propriedades físicas da solução	8
3.1.2. Formação da gota e adimensionais correlacionados	9
3.1.3. Medida do tamanho da gota	13
3.2. Evaporação da gota	15
3.3. Nanopartículas	17
3.3.1. Definição	17
3.3.2. Efeitos nocivos	18
3.3.3. Aplicação das nanopartículas	20
3.3.4. Geração de nanopartícula	21
3.4. Relação gota-partícula no processo de geração de nanopartículas por atomização.	24
3.5. Cristalização	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. Determinação das propriedades físicas das soluções	30
4.1.1. Densidade	30
4.1.2. Viscosidade	31
4.1.3. Tensão Superficial	32
4.2. Geração e Medida de Nanopartículas	34
4.2.1. Geradores de Nanopartículas	34
4.2.1.1. <i>Gerador de partículas nanométricas – DEQ-UFSCar</i>	34
4.2.1.2. <i>Gerador de partículas nanométricas - Inalador Comercial</i>	37
4.2.2. Unidade Experimental de Geração e Medida das Nanopartículas	38

4.2.2.1.	<i>Módulos e equipamentos que compõem a unidade experimental</i>	38
4.2.2.2.	<i>Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS)</i>	41
4.3.	Distribuição de tamanho de gotas	44
4.3.1.	Analisador de gotas	44
4.3.2.	Condições experimentais para coleta dos dados de gotas	46
4.4.	Condições Experimentais	47
4.5.	Obtenção de imagem das partículas	47
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1.	Avaliação da distribuição de partículas nanométricas obtida pelo gerador projetado no DEQ-UFSCar.	49
5.2.	Caracterização Física das Soluções Salinas.	52
5.3.	Estimativa do tamanho das gotas geradas pelo atomizador projetado no DEQ-UFSCar.	56
5.4.	Distribuição de tamanho de gotas geradas pelo Inalador Comercial	58
5.5.	Avaliação da distribuição de partículas nanométricas obtida pelo Inalador Comercial.	61
5.6.	Relação entre os dados de geração de partículas e gotas obtidos através do Inalador Comercial.	63
5.7.	Imagens das partículas	68
5.8.	Correlação para o número de partículas geradas	69
6.	CONCLUSÃO	75
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	77
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
APÊNDICE A	84
APÊNDICE B	90
APÊNDICE C	92
APÊNDICE D	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Atomizador Ultrassônico(Fonte: www.sonozap.com/Ultrasonic_Atomizer.html)5	5
Figura 3.2 – Fatores que afetam as características do pó em um atomizador do tipo duplo fluido na produção de partículas de metais a partir de material fundido (Lavernia e Wu, 1996).....7	7
Figura 3.3 – Morfologia de desintegração de gotas (Guildenbecher <i>et al.</i> , 2009).....10	10
Figura 3.4- Morfologia da partícula utilizando o método de geração por sprays (Okuyama e Lenggoro, 2003).....17	17
Figura 3.5 Esquema do Nebulizador DeVilbiss modeo 40 (Hinds, 1998).....23	23
Figura 3.6 – Partículas secas de NaCl produzidas por spray pirólise (Vehring, 2008).....26	26
Figura 3.7 - Diagrama solubilidade-supersaturação (Nývlt, 1985).....27	27
Figura 4.1 - Esquema dos procedimentos experimentais.....29	29
Figura 4.2 - Picnômetro.....30	30
Figura 4.3 - Viscosímetro de Cannon-Fenske.....32	32
Figura 4.4 – Tensiômetro de DuNouy.....33	33
Figura 4.5 – (1) Foto e esquema do gerador de partículas nanométricas.....35	35
Figura 4.6 – Bico atomizador: (1) Entrada de ar comprimido, (2) Alimentação da solução, (3) Drenagem de líquido em excesso, (4) Ponto de igual pressão do frasco de líquido drenado e (5) Canal condutor do aerossol.....36	36
Figura 4.7 – Foto do Inalador Comercial: (a) sem a peça de PVC acoplada ao bocal de saída e (b) com a peça de PVC acoplada ao bocal de saída.....37	37
Figura 4.8 - Esquema da unidade experimental de geração e medida das nanopartículas.....38	38
Figura 4.9 - Foto dos filtros de purificação de ar.....39	39
Figura 4.10 - Foto do secador de difusão.....39	39
Figura 4.11 – Esquema da sonda de amostragem.....40	40
Figura 4.12 – SMPS: (1) classificador eletrostático; (2) impactador inercial; (3) torre Long-DMA; (4) contador de partículas.....41	41

Figura 4.13 – Analisador de Mobilidade Diferencial: (1) Long-DMA e (2) Nano-DMA.....	42
Figura 4.14 – Esquema de funcionamento do DMA (Manual da TSI).....	42
Figura 4.15 – Esquema da unidade experimental para medida de gotas.....	45
Figura 4.16 - Foto do equipamento Malvern Spraytec posicionado para coleta de dados de gotas geradas pelo inalador.....	46
Figura 5.1 – Distribuição de tamanhos de partículas para diferentes concentrações de solução de NaCl – atomizador do DEQ-UFSCar. (a) Concentração de partículas em % (b) Concentração de partículas em $\#/cm^3$	50
Figura 5.2 - Comportamento da média geométrica como função da concentração do sal na solução.....	51
Figura 5.3 – Comportamento do desvio padrão geométrico como função da concentração do sal na solução.....	51
Figura 5.4 – Concentração total de nanopartículas no aerossol, como função da concentração de sal na solução.....	52
Figura 5.5 - Densidade como função da concentração da solução.....	53
Figura 5.6 - Viscosidade como função da concentração da solução.....	53
Figura 5.7 - Tensão Superficial como função da concentração da solução.....	54
Figura 5.8 – Adimensionais em função da concentração de NaCl da solução: (a) Weber e (b) Ohnesorge.....	55
Figure 5.9 – Diâmetro de gota estimado pela Equação de Nukiyama e Tanasawa como função da concentração de sal na solução.....	57
Figura 5.10 - Histogramas da distribuição de tamanho de gotas para a concentrações de NaCl: (a) 0,01 g/L; (b) 0,05 g/L; (c) 0,1 g/L; (d) 0,5 g/L e (e) 2,0 g/L.....	59
Figura 5.11 - Diâmetro da gota D_{32} em função da concentração de NaCl.....	60
Figura 5.12 - Número de gotas em função da concentração de NaCl.....	60
Figura 5.13 – Distribuição de tamanhos de partículas para diferentes concentrações de solução de NaCl – Inalador. (a) Concentração de partículas em % (b) Concentração de partículas em $\#/cm^3$	62
Figura 5.14 – Concentração total de nanopartículas no aerossol em função da concentração de sal na solução (nebulizador).....	63
Figura 5.15 - Concentração de partículas teórica e experimental nas concentrações de NaCl: (a) 0,01 g/L ; (b) 0,05 g/L; (c) 0,1 g/L ; (d) 0,5 g/L e (e) 2,0 g/L.....	64

Figura 5.16 - Concentração total de partículas teóricas e experimentais.....	65
Figura 5.17 - Número de partículas por gota em função da concentração de sal na solução...	66
Figura 5.18 - Concentração total de partículas teóricas e experimentais.....	67
Figura 5.19 - Visualização de partículas em MET obtida a partir de uma solução de NaCl de concentração igual a 1,0 g/L - (1 cm:133,3 nm).....	68
Figura 5.20 - Visualização de uma partícula em MET obtida a partir de uma solução de NaCl de concentração igual a 1,0 g/L - (1 cm:50 nm)	69
Figura 5.21 – Ajuste para o número de partículas em função da concentração de sal na solução.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Condições de operação utilizadas nos dois tipos de atomizadores.....	34
Tabela 4.2 – Parâmetros de Operação Utilizados.....	44

NOMENCLATURA

Letras Latinas

c	Concentração mássica da solução	[g cm ⁻³]
C	Concentração mássica de sal na gota	[g cm ⁻³]
D, d	Diâmetro	[cm]
D ₃₂	Diâmetro de Sauter	[μm]
k ₁	Constante da Equação 5.11	[L g ⁻¹]
k ₂	Constante Empírica da Equação 5.12	[-]
m	Massa	[g]
N	Número de partículas	[-]
N _∞	Constante da Equação 5.12	[-]
Oh	Número de Ohnesorge	[-]
Q	Vazão volumétrica	[cm ³ s ⁻¹]
Re	Número de Reynolds	[-]
t	Tempo de escoamento do líquido no viscosímetro	[s]
U _R	Velocidade relativa	[cm s ⁻¹]
v	Velocidade	[cm s ⁻¹]
V	Volume	[cm ³]
We	Número de Weber	[-]

Letras Gregas

ρ	Densidade	[g cm ⁻³]
μ	Viscosidade	[g cm ⁻¹ s ⁻¹]
σ	Tensão superficial	[dina/cm]

Subscritos

c	Concentração crítica
g	Gota
G	Gás
i	Concentração de sal na gota
j	Concentração de sal na gota , sendo $j > i$
L	Líquido
o	Orifício
p	Partícula
s	Sal
0	Inicial

1. INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é relatada em períodos anteriores ao século XVIII, sendo que naquela época, a queima da madeira, as primeiras indústrias e algumas práticas artesanais eram as principais fontes causadoras. O uso extensivo de materiais sólidos na forma particulada, tanto como fonte energética, quanto como produto, ampliou-se com a Revolução Industrial, sendo um fator primordial para o desenvolvimento tecnológico ocasionado por esse marco histórico. Infelizmente, em associação íntima com os benefícios obtidos em consequência dos enormes avanços industriais e tecnológicos, convivemos com uma proporcional degradação do meio ambiente e, deste modo, a poluição atmosférica é um tema que tem sido, cada vez mais, motivo de preocupação da sociedade.

Dentre os contaminantes causadores da poluição do ar, o material particulado chama atenção pelos riscos oferecidos quando inalado pelo homem. O material particulado compreende uma complexa mistura de partículas sólidas e líquidas suspensas no ar, de origem natural ou antropogênica. De acordo com Donaldson *et al.* (1998) quanto menores essas partículas mais danosas ao sistema respiratório, pois tendem a se depositar nos brônquios e alvéolos pulmonares sendo dificilmente removidas desses tecidos.

Devido às propriedades adsorptivas de nanopartículas, conferidas principalmente pela grande área superficial das mesmas, a sua entrada no sistema respiratório se torna bastante preocupante. Associada a tais partículas podem estar outras substâncias tóxicas como arsênio, selênio, SO₂, dentre outras. De acordo com Oberdörster *et al.* (1990), as partículas muito pequenas causam inflamações no pulmão o que pode levar a uma perda da capacidade respiratória do mesmo, isso ocorre porque essas nanopartículas provocam alterações fibrosas no pulmão aumentando a produção de colágeno o que faz com que o pulmão enrijeça. Também nessa linha de pesquisa, podemos encontrar diversos estudos na literatura acerca dos danos causados por partículas de tamanho nanométrico, e dentre essas doenças estão problemas no coração, várias doenças respiratórias e até trombose.

Partículas de dimensões nanométricas, se por um lado oferecem maior risco à saúde quando inaladas, por outro tem despertado grande interesse dos pesquisadores em estudá-las uma vez que apresentam propriedades físicas, químicas, biológicas e ópticas bem particulares. Tais propriedades fazem com que elas tenham diversas aplicações em tecnologia de ponta, desde áreas como a medicina e a biologia até a robótica e a engenharia de materiais.

A nanotecnologia amplia a ciência de materiais para o âmbito de partículas com dimensões muito pequenas, da ordem de poucos nanômetros. Se por um lado propriedades como alto poder adsorptivo podem gerar preocupação, como citado anteriormente, por outro lado essa propriedade pode ser empregada na remediação de poluentes como metais tóxicos e substâncias orgânicas.(Quina, 2004).

Não se pode deixar de citar o grande potencial que partículas nanométricas oferecem enquanto matéria-prima, em função de suas características ímpares. Um estudo feito por Kruis *et al.* (1998) levanta várias aplicações atribuídas às partículas nanométricas, dentre elas os autores citam: uso na fabricação de filtros solares para atenuação de raios UV, proteção de materiais plásticos para que não haja descoloração, revestimento de superfícies afim de aumentar sua durabilidade e resistência, supercondutores de altas temperaturas; empregos na melhoria da performance de LEDs (diodos emissores de luz), resistores e varistores; nas memórias de acesso randômico (DRAMs), dentre muitas outras aplicações.

De acordo com Hosokawa *et al.* (2007), nanopartículas podem ser empregadas no aumento da atividade catalítica, na adsorção de metais pesados por possuírem grande área superficial, no aumento da resistência dos materiais e até no tratamento e detecção de doenças. No entanto, apesar das intensas pesquisas nessa área, ainda há muito o que se explorar no que diz respeito ao entendimento do processo de geração desse particulado.

Nanopartículas podem ser produzidas por métodos químicos e físicos. Dentre os métodos físicos um se destaca por sua versatilidade: o método de geração por atomização de solução contendo sal ou outro material. Basicamente, esse método trata da geração de um spray de gotas a partir de uma solução. O ar comprimido a alta velocidade é cisalhado sobre uma solução do material de interesse de modo que esse líquido se desintegra em uma nuvem de gotas, devido à alta velocidade relativa entre as duas partes. A secagem do solvente presente na gota faz com que se tenha a partícula sólida suspensa numa corrente de gás, portanto um aerossol. Dependendo do processo, isso pode constituir-se numa característica importante no momento da recuperação desse material de alto valor agregado.

A produção de partículas por atomização tem aplicabilidade em áreas distintas. Na indústria alimentícia esse processo é bastante usado e comumente chamado de *spray dryer*. A idéia fundamental da secagem por atomização é a produção de pós altamente dispersos a partir de um fluido do qual se evapora o solvente. Na indústria alimentícia, geralmente isso é obtido pela mistura de gás aquecido com um fluido atomizado (nebulizado), dentro de um recipiente (câmara de secagem) provocando a evaporação do solvente de forma rápida e uniforme pelo contato direto.

É importante destacar que partículas nanométricas nem sempre são produzidas para o uso como matéria prima em alguma aplicação tecnológica. Em alguns processos e não menos importantes, elas são geradas como aerossóis para testes de calibração e desenvolvimento de equipamentos usados na remoção de partículas reais contidos no ar. Com o avanço no campo de pesquisa em nanopartículas e concomitante preocupação com a inalação de partículas pelo homem, a geração de aerossóis polidispersos contendo partículas na faixa nanométrica e o entendimento do processo de geração destes nano-aerossóis é de grande interesse.

De acordo com Vehring (2008) e Sloth *et al.* (2009), do momento em que a gota é formada até a sua secagem, e conseqüente formação das partículas, acontecem mecanismos que ainda não foram totalmente elucidados. De acordo com Cresser *et al.* (1979), a partir da geração da gota, ela passa por um complexo processo de secagem no qual a concentração do soluto tem grande influência na cinética. Além disso, fenômenos como perdas por difusão browniana para os dutos e mangueiras podem influenciar no transporte final das partículas geradas.

Embora a geração de sprays contendo material sólido seja objeto de estudo em diversos trabalhos, de acordo com Mulhem *et al.* (2006) o processo fundamental de desintegração da suspensão líquida necessita mais estudos. De acordo com esses autores existem poucos trabalhos que avaliam a influência das propriedades das partículas sólidas e das propriedades físicas do líquido no mecanismo de quebra do jato e no próprio tamanho das gotas.

Apesar do interesse de diversas áreas da ciência por partículas de escala nanométrica devido às suas múltiplas aplicações, ainda pouco se sabe sobre a geração de nanopartícula e sobre os fenômenos que regem sua formação em especial. Em virtude disso o presente trabalho objetiva estudar o processo de geração de nanopartículas por atomização de solução, buscando mais especificamente avaliar a relação gota-partícula.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar o mecanismo de geração de nanopartículas de cloreto de sódio a partir da atomização de solução salina e assim melhorar o entendimento da relação existente entre a distribuição de tamanho das gotas formadas na atomização e o diâmetro médio e concentração das nanopartículas geradas.

2.2. Objetivos Específicos

- (i) Avaliar a distribuição de tamanho e concentração das nanopartículas no aerossol, à medida que se altera a concentração da solução contendo sal.
- (ii) Investigar o efeito das propriedades físicas das soluções na geração das gotas.
- (iii) Analisar a distribuição de tamanho de gotas para diferentes concentrações de cloreto de sódio.
- (iv) Comparar os diâmetros de partículas experimentais e os diâmetros derivados da teoria.
- (v) Propor uma equação que explique o mecanismo de geração de nanopartículas pelo método de atomização de solução salina.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Aspectos da atomização

A transformação de um corpo líquido em sprays e outras dispersões físicas de pequenas partículas em uma atmosfera gasosa é conhecida como atomização. Para que a atomização ocorra, é essencial que exista uma velocidade relativa alta entre o líquido a ser atomizado e o ar ou gás circundante. A Figura 3.1 ilustra um spray, gerado a partir de um atomizador do tipo ultrassônico.

A atomização de líquidos é importante em diversos processos industriais e apresenta muitas outras aplicações na agricultura, meteorologia e medicina. Tais processos podem incluir: combustão - spray de combustão em fornalhas, turbinas à gás, motores à diesel, foguetes; processos industriais - spray de secagem, metalurgia, tintura a spray; agricultura – pulverização de plantações; e diversos outros empregos (Lefebvre, 1989).



Figura 3.1 – Atomizador Ultrassônico(Fonte: www.sonozap.com/Ultrasonic_Atomizer.html)

A tecnologia da atomização é freqüentemente usada em processos de deposição de sprays, sendo assim adotada pelas convencionais práticas de produção de partículas. A atomização é talvez, o passo mais crítico do processo de acordo com Lavernia e Wu (1996).

Isso porque a habilidade em controlar os diversos passos do processo de deposição de sprays está intimamente ligada ao mecanismo que governa a geração das gotas.

Muitos fatores afetam as características do spray resultante, dentre esses não podemos deixar de citar a velocidade do gás, velocidade do líquido, razão gás/líquido, pressão, características físicas do líquido e a geometria do atomizador. Dependendo da aplicação desejada, é possível escolher a melhor combinação desses fatores podendo-se obter um spray mais ou menos denso e de gotas de diâmetros distintos.

Lavernia e Wu (1996) apresentam um diagrama com as variáveis da atomização relacionadas às características do pó formado. As linhas conectadas da Figura 3.2 ilustram o fato de que apenas uma das variáveis da atomização pode influenciar severamente as características da partícula.

A performance do jato ou filme e o crescimento de pequenas perturbações, as quais eventualmente levam a desintegração em ligamentos e então gotas, são de importância essencial na determinação da forma e penetração do spray resultante, bem como da velocidade da gota e distribuição do seu tamanho como função do tempo e do espaço. Essas características mencionadas são muito afetadas pela geometria interna do atomizador, pelas propriedades do meio gasoso e propriedades físicas do próprio líquido (Lefebvre, 1989).

No processo de atomização, várias forças atuam sobre o jato quando este entra em contato com a corrente gasosa. Dentre essas forças temos: tensão superficial, forças viscosas, forças inerciais e forças devido à pressão dinâmica do gás em choque com o jato. Algumas dessas forças causam perturbações no jato e outras tentam minimizar tais efeitos, afim de que o equilíbrio se restabeleça. Se as forças destrutivas forem maiores que as forças que tentam restaurar o equilíbrio, as perturbações evoluem até que o jato se desintegre transformando-se em uma “nuvem” de gota (Gonçalves, 2000).

Dependendo de como a energia é fornecida nos processos de atomização, eles podem ser classificados em diferentes categorias. Os atomizadores são classificados pelo tipo de energia usada na quebra do líquido e os três tipos básicos de atomizadores são: o centrífugo, o de pressão e o atomizador duplo fluido. O centrífugo é basicamente um disco que gira na extremidade de um eixo, o líquido é injetado e acelera radialmente favorecendo a desintegração do corpo líquido. No atomizador de pressão o líquido é bombeado para o bico atomizador a altas pressões e é forçado a passar por um orifício de diâmetro muito pequeno, a pressão é então convertida em energia cinética o que causa o rompimento do líquido. Finalmente, no atomizador duplo fluido ou pneumático, o material líquido é rompido e transformas-se em uma nuvem de gotas devido à alta velocidade relativa entre dois fluidos,

geralmente o ar e um líquido. Dentre os três tipos expostos, este último é o que demanda mais energia, no entanto, é o mais utilizado em função da sua versatilidade, uniformidade e alto controle do tamanho das gotas.

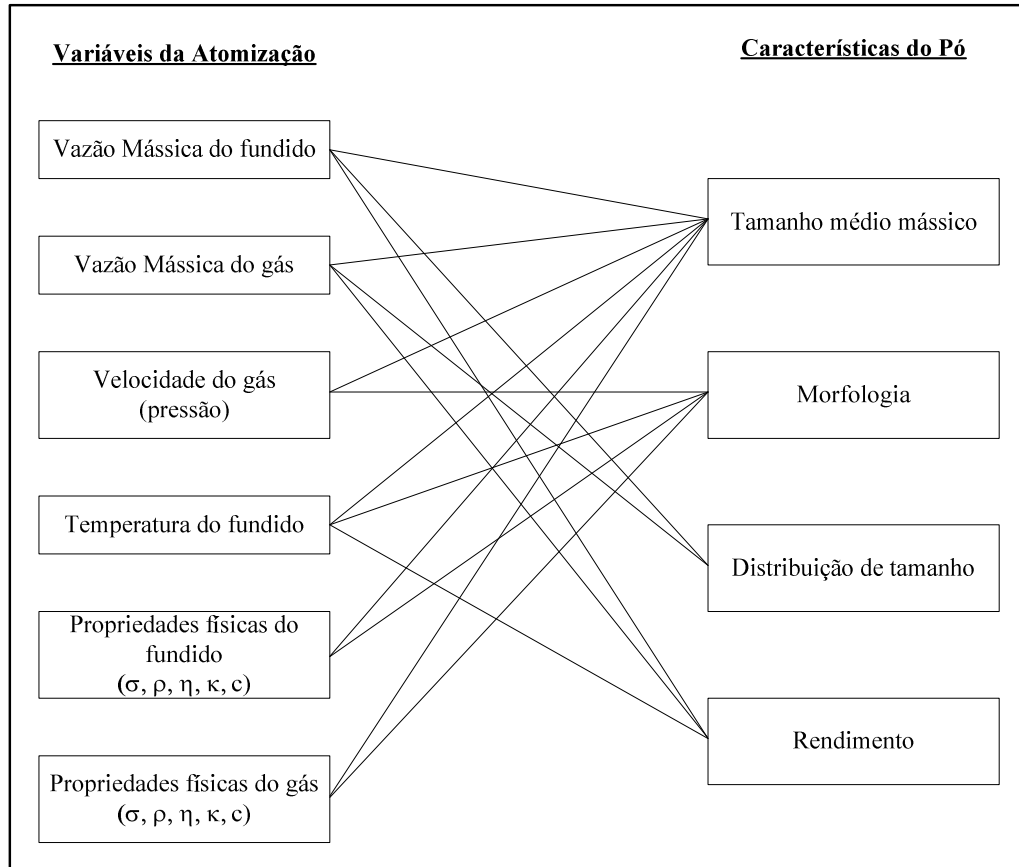


Figura 3.2 – Fatores que afetam as características do pó em um atomizador do tipo duplo fluido na produção de partículas de metais a partir de material fundido (Lavernia e Wu, 1996).

Atomização por duplo fluido engloba todas as técnicas que utilizam a pressão de um dos fluidos, no caso o ar, como energia para atomizar o líquido. Em se tratando de atomização de metais fundidos, tanto a atomização por gás como a atomização por água ou óleo podem ser classificadas como técnicas de atomização por duplo fluido. Estas técnicas são largamente utilizadas na atomização de metais para produção em escala industrial. Entretanto, o uso de um segundo líquido, é aplicável apenas para fundidos. Quando o líquido utilizado é uma solução aquosa ou óleo, a atomização geralmente é realizada por um gás ou vapor. A atomização por duplo fluido pode ser de dois tipos (Yule e Dunkley, 1994):

(a) Mistura Interna: Fornece um spray de ótima qualidade, onde o gás apresenta alta pressão e velocidade e a mistura dos dois fluidos ocorre dentro do bico atomizador. Este

dispositivo é frequentemente usado quando se deseja obter um spray fino, independente se a vazão do líquido é alta ou baixa.

(b) Mistura Externa: O líquido e o gás são colocados em contato fora do atomizador. Embora o tamanho da gota seja maior que o atomizador de mistura interna, para uma mesma razão de vazão mássica gás/líquido, pode haver vantagens neste tipo de atomização.

3.1.1. Propriedades físicas da solução

As características do spray resultante são afetadas pelas propriedades físicas do líquido, bem como por outros fatores já mencionados. De acordo com Lavernia e Wu (1996) os fatores que influenciam a formação das gotas estão influenciando diretamente as características das partículas como: morfologia, distribuição de tamanho, rendimento e diâmetro médio.

Nas mais diversas aplicações existentes para a atomização, a transformação do líquido em gotas pode ocorrer sob diferentes condições, seja no que diz respeito ao tipo de atomizador ou as propriedades físicas do líquido. De acordo com Tratnig *et al.* (2009), este fato é de grande importância para se prever precisamente características relevantes do spray baseado nas propriedades do líquido, condições de operação e geometria do atomizador. De acordo com esse autor características relevantes do spray tais como o diâmetro médio de Sauter e o espectro de tamanho de gota em sprays ainda precisam ser determinados por experimentos. Os experimentos realizados por Tratnig *et al.* (2009) revelaram uma correlação para o diâmetro médio de Sauter adimensional em função dos parâmetros de operação e propriedades do líquido (densidade, viscosidade e tensão superficial), tais experimentos permitiram a previsão do diâmetro da gota com boa acuidade.

A tensão superficial é um parâmetro importante em atomização porque representa a força que resiste à formação de uma nova área superficial e quanto maior a tensão superficial maior a dificuldade do corpo líquido se desintegrar em gotas (Lavernia e Wu, 1996).

Ao se analisar o processo de atomização de dois líquidos de tensões superficiais diferentes observa-se que, embora seja necessária mais energia para atomizar um líquido de maior tensão superficial (sendo mantida a viscosidade e a densidade), de acordo com Yule e Dunkley (1994), parece haver um incremento na eficiência do processo de atomização. É possível que a alta tensão superficial do líquido contendo material sólido aja em sentido contrário à coalescência das gotas já formadas. Outra possibilidade é que maiores massas de gotas, comparadas às massas de gotas formadas por líquidos de baixa tensão superficial, ajudem no processo de atomização.

A energia mínima necessária para a atomização é igual à tensão superficial multiplicada pelo aumento da área superficial do líquido. Para a maioria dos líquidos puros em contato com o ar, a tensão superficial diminui com o aumento da temperatura (Pilcher, 1957, *apud* Lefebvre, 1989).

Yamada *et al.* (1997) em seus estudos sobre o efeito da temperatura e concentração na tensão superficial de diferentes soluções aquosas, mostram o quanto a tensão superficial é sensível a esses dois parâmetros. Testes com cloretos mostraram que à medida que se aumentou a concentração da solução, a tensão superficial também sofreu incrementos. Em contrapartida, o aumento da temperatura favoreceu a diminuição da tensão superficial.

Li *et al.* (2009) não discordam da influência da tensão superficial no diâmetro final da gota mas em seus estudos eles observaram que pequenas variações nos valores de tensão não afetaram o diâmetro da gota significativamente.

Assim como a tensão superficial, a viscosidade do fluido é uma das propriedades do líquido que resiste à desintegração do líquido em gotas. Muitos líquidos contendo metais fundidos, particularmente metais superaquecidos e outras ligas metálicas, podem ser considerados fluidos Newtonianos, logo, não apresentam variação considerável da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Outros materiais, tais como polímeros e cerâmicas, incluindo vidro fundido, são fluidos não Newtonianos, e portanto mostram forte dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento, bem como com a temperatura (Yule e Dunkley, 1994).

Alguns trabalhos da literatura divergem quanto à dependência do diâmetro da gota em relação à viscosidade da solução, mas eles concordam que o nível de dependência vai ser função do processo de atomização utilizado. Sabe-se que geralmente o diâmetro da gota aumenta com incrementos nos valores de viscosidade do líquido.

A densidade é a propriedade física que exerce menor influência sobre o processo de formação das gotas. Lorenzetto e Lefebvre (1977), ao trabalharem com um atomizador do tipo duplo fluido, mostraram que um aumento de 150% nos valores de densidade apresentou uma influência considerada por esses autores insignificante no diâmetro médio da gota.

3.1.2. Formação da gota e adimensionais correlacionados

Muitos atomizadores na prática geram gotas numa faixa de tamanho que varia de poucos micrômetros até por volta de 500 μ m. O estudo da formação de gotas é de interesse em muitas áreas da engenharia química, onde os processos envolvidos são afetados pelo tamanho das gotas, formadas após a atomização (Costa, 2002).

A formação de sprays ou gotas é um fenômeno comum e que possui diversas aplicações científicas e industriais. Quando uma gota inicial, se choca com uma corrente de ar se movendo a uma velocidade diferente da dela, e geralmente maior, as forças aerodinâmicas causam uma deformação da gota e esta pode se romper em ligamentos. Este processo é chamado de atomização secundária. Ao contrário da atomização primária que ocorre próxima à saída do atomizador a atomização secundária ocorre mais distante do atomizador e quando as primeiras gotas já foram formadas.

Guildenbecher *et al.* (2009) propuseram modos de fragmentação de gotas em um estudo com atomização secundária. Como a fragmentação em atomização secundária é um resultado das interações entre o ambiente e a gota ela é função das condições de escoamento. Diferentes condições levam a distintos modos de quebra da gota, os quais foram ilustrados no trabalho de Guildenbecher *et al.* (2009). Esses autores mostraram os modos de desintegração propostos através da Figura 3.3. De cima pra baixo eles chamaram esses modos de vibracional, bolsa, múltiplo modo, filme fino e catastrófico. Números adimensionais foram usados para classificar tais modos de desintegração.

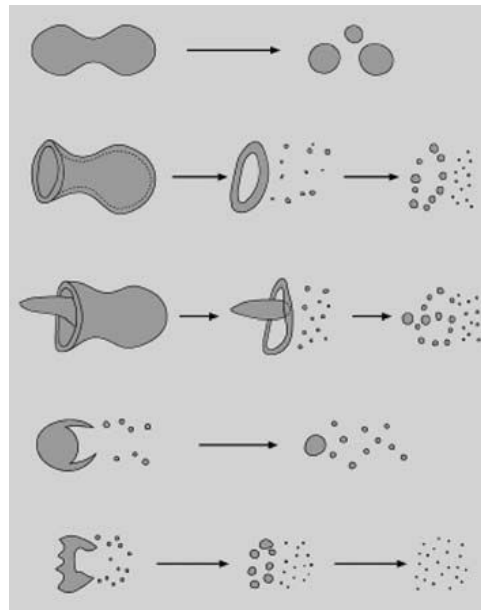


Figura 3.3 – Morfologia de desintegração de gotas. (Guildenbecher *et al.*, 2009)

Em atomização secundária as forças aerodinâmicas deformam a gota, causando a sua fragmentação. Essa deformação é impedida ou retardada pela tensão superficial, que tenta restaurar a gota e trazê-la a sua forma esférica inicial. Em atomização, o número de Weber, que pode ser visto na Equação 3.1, é um dos parâmetros de maior importância, definido como

uma razão entre as forças aerodinâmicas e as forças restauradoras de tensão superficial. Altos valores de Weber indicam alta tendência à fragmentação (Dai e Faeth, 2001). Outro adimensional importante em atomização é o número de Reynolds, definido como a razão entre as forças aerodinâmicas e as forças viscosas do ambiente. Guildenbecher *et al.* (2009) atribuíram ao modo vibracional um Weber entre 0 e 11, já o modo catastrófico apresenta valores maiores que 350, de acordo com esses autores.

$$We = \frac{\rho_G \cdot d_o \cdot U_R^2}{\sigma} \quad (3.1)$$

Um aumento da viscosidade da gota dificulta a deformação e também dissipa a energia fornecida pelas forças aerodinâmicas. Esses dois fatores reduzem a probabilidade de fragmentação. Em razão disso, muitos autores fazem uso do número de Ohnesorge (Oh), apresentado na Equação 3.2, que representa a razão entre forças viscosas e forças de tensão superficial. Altos valores de Oh indicam baixa tendência a atomização (Guildenbecher *et al.*, 2009). De acordo com Cao *et al.* (2007) em estudos de formação de gotas o número de Weber e de Ohnesorge devem ser considerados parâmetros cruciais no entendimento do processo.

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\mu_L}{\sqrt{\rho_L \cdot d_o \cdot \sigma}} \quad (3.2)$$

Embora a atomização do jato seja sempre causada pelo crescimento de perturbações, a importância relativa de cada força atuante varia de caso para caso. Assim, a maneira como um jato atomiza, bem como as características das gotas formadas, são diferentes para cada aplicação. Como exemplo temos, o mecanismo usualmente conhecido como “mecanismo de Raleigh”, o qual produz gotas maiores que o diâmetro inicial do jato, diferentemente, a atomização devida ao mecanismo de “indução pelo vento” produz gotas menores que o diâmetro do jato. Vários mecanismos diferentes, cada um com suas peculiaridades, tem sido descritos na literatura. Dessa forma, estudiosos da área tem tentado identificar regimes de operação, em função de determinados números adimensionais, nos quais predominam um ou outro mecanismo de atomização. (Gonçalves, 2000)

Ohnesorge (*apud* Lefebvre, 1989) em 1936, a fim de obter um regime de operação, propôs uma classificação que ainda hoje é muito utilizada, fazendo uso de jatos paralelos no seu estudo. Os regimes de Ohnesorge variam de acordo com os números adimensionais de

Reynolds (Re) e de Ohnesorge (Oh), calculados neste caso, a partir das propriedades do líquido e utilizando o diâmetro do orifício como um parâmetro característico.

Em 1978, Reitz (*apud* Lefebvre, 1989), aperfeiçoou a classificação original de Ohnesorge, mantendo os mesmos números adimensionais e também trabalhando com jatos paralelos. De acordo com a classificação de Reitz, o mecanismo predominante, esperado em condições operacionais típicas de lavadores Venturi, é o que ele denominou “mecanismo de atomização por vento induzido, do tipo II”. De acordo com esse mecanismo, o movimento relativo entre as camadas de líquido próximas à superfície do jato, induzido pelo movimento relativo entre gás e jato, é suficiente para causar o aparecimento de ondas na superfície, que crescem em amplitude à medida que se deslocam. O impacto do gás nas ondas de “grande” amplitude causa o desprendimento de lascas ou ligamentos de líquido da superfície do jato, os quais logo sofrem uma atomização secundária para produzir muitas gotas pequenas, com diâmetros muito menores que o diâmetro do jato. Esse “descascamento” significa uma gradual perda de massa no jato, eventualmente levando ao desaparecimento do mesmo, ou melhor, à transformação dele em conjunto de gotas.

O primeiro a descrever esse mecanismo de formação e crescimento de ondas na superfície do jato foi Castleman em 1932 (*apud* Lefebvre, 1989). Em 1983, Taylor e Hoyt (*apud* Lefebvre, 1989), obtiveram uma fotografia de um jato injetado paralelamente a uma corrente gasosa que mostra o mecanismo descrito por Castleman em operação. Nukiyama e Tanasawa (1940) (*apud* Roberts e Hill, 1981), também trabalhando com jatos paralelos descreveram um mecanismo muito semelhante que foi chamado de “atomização do tipo filme”, mas que só podia ser observado quando a velocidade relativa entre o gás e o jato era maior que 20m/s. O mecanismo recebeu esse nome pois a palavra filme descrevia os pequenos ligamentos de líquido que se desprendiam do jato e se transformavam em películas muito finas.

Adelberg (1967, 1968) trabalhou com atomização de jatos introduzidos transversalmente em correntes gasosas de velocidades moderadas e altas, e descreveu um mecanismo de formação e crescimento de ondas na superfície, o qual ele determinou como responsável pela atomização do jato. Adelberg (1967, 1968) fez distinção entre dois tipos de ondas de superfície: capilares e de aceleração. Segundo o autor os dois tipos coexistem, com predominância das ondas capilares quando as forças de tensão superficial são importantes, já quando as forças de pressão dinâmica são grandes as ondas de aceleração é que prevalecem.

Williams (1970) (*apud* Roberts e Hill, 1981) identificou, além dos dois mecanismos descritos por Adelberg (1967), um mecanismo intitulado de “cisalhamento contínuo”. Esse

mecanismo envolvia a distorção da secção transversal do jato de modo a achatá-lo e o desprendimento de filamento ou gotas da extremidades do jato por uma ação combinada de tensões tangenciais e superficiais. Schetz (1980) também descreveu este fenômeno de achatamento de jatos transversais.

Atkinson e Strauss (1978), bem como Mayinger e Neumann (1978) observaram através de fotografias de jatos transversais que a atomização do jato não é instantânea ou concentrada em um único ponto, mas que pode ocorrer por um descascamento progressivo com desprendimento de ligamentos que em seguida se transformam em um grande número de gotas.

3.1.3. Medida do tamanho da gota

A necessidade de medir o tamanho de gotas tem sido destacada em muitos ramos da engenharia e muitos métodos diferentes tem sido aplicados com variados graus de sucesso. Dificuldades especiais são encontradas na aplicação desses métodos de medida de tamanhos de gotas em um spray e são bem conhecidas;

1. O número extremamente grande de gotas em um spray;
2. A alta taxa de variação da velocidade da gota;
3. Ampla faixa dos tamanhos de gotas encontradas num spray;
4. As variações dos tamanhos das gotas com o tempo devido à evaporação e coalescência.

Todos esses fatores devem ser considerados quando uma técnica de medida de tamanho de gota for selecionada para qualquer aplicação. Uma técnica de medida de tamanho de gotas para spray deve idealmente ter as seguintes características:

1. Não criar um distúrbio no processo de atomização. Ao usar equipamentos de medida do tamanho de gotas, estes devem ser inseridos nas linhas de corrente, como os na forma de bocais. Esse deve ser o procedimento adotado pois geralmente as gotas pequenas seguem as linhas de corrente, enquanto as gotas maiores migram transversalmente as linhas de corrente. Esse fenômeno pode produzir medidas equivocadas;
2. Fornecer grandes amostras representativas;
3. Tolerar amplas variações nas propriedades do gás e do líquido;
4. Prover medidas rápidas de amostragem e contagem;

Os vários métodos aplicados nas medidas de tamanhos de gotas são:

- I. Métodos mecânicos: esses métodos envolvem a captura de uma amostra de spray em uma superfície ou célula.
- II. Métodos elétrico/eletrônicos: esses métodos elétricos geralmente confiam na detecção e análise de pulsos eletrônicos produzidos pelas gotas para calcular a distribuição de tamanho.
- III. Métodos ópticos: são aqueles que contam e medem opticamente o tamanho das partículas por interferência com um feixe luminoso. Podem ser divididos em métodos que medem o tamanho individual em um período de tempo e aqueles que medem um grande número de diâmetro de gotas simultaneamente. Os métodos ópticos são relativamente novos e é crescente sua faixa de aplicação. Alguns destes instrumentos possui a capacidade de medir a velocidade, concentração, número de gotas bem como a distribuição de tamanhos. Para uma medida rápida das características globais do spray, o equipamento Malvern Particle Sizer é certamente um dos mais efetivos, e confiáveis avaliado comercialmente. A tecnologia empregada é baseada na difração de raio laser em uma gota em movimento. Quando o raio laser atinge a gota, ocorrem três fenômenos com a luz, reflexão, absorção e difração e o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho da gota.

De acordo com Guerra *et al.* (2007) um dos problemas associados com métodos ópticos é a necessidade de se ter acesso óptico ao fenômeno quando se trabalha com lavadores Venturi e se deseja fazer as medidas dentro da garganta. Por esse motivo, no trabalho desses autores foi desenvolvida uma secção de teste especial para se evitar problemas desse tipo.

Uma das correlações mais utilizadas para previsão de tamanho de gotas em atomizadores pneumáticos é a correlação de Nukiyama e Tanasawa (1938). Ela foi desenvolvida para atomizadores pneumáticos, e se aplica aos atomizadores utilizados nesse estudo. O gás utilizado foi o ar, e os líquidos variaram, de modo que os autores pudessem avaliar a influência da densidade, viscosidade e tensão superficial sobre o tamanho das gotas formadas.

O método utilizado na análise foi o da captura das gotas em slides para microscópios, seguido de contagem e medida manual das esferas coletadas. Autores como Taylor e Harmon (1954), Azzopardi (1979) e Lefebvre (1989) produziram excelentes revisões dos métodos disponíveis para medição de tamanho de gotas em sprays e o que esses autores constataram é que de modo geral, o método utilizado por Nukiyama e Tanasawa (1938) apresenta uma

tendência para superestimar o tamanho das gotas, uma vez que as gotas pequenas desviam com mais facilidade do slide coletor. Kim e Marshall (1971) também criticaram este método pelos mesmos motivos, argumentando que, exceto para velocidades de gás acima de 200 m/s, muitas gotas menores que 50 μm não seriam coletadas. A correlação proposta por Nukiyama e Tanasawa (1938) está representada pela Equação 3.3.

$$D = \frac{58600}{v_G} \left(\frac{\sigma}{\rho_L} \right)^{1/2} + 597 \left(\frac{\mu_L}{\sqrt{\rho_L \sigma}} \right)^{0.45} \left(1000 \frac{Q_L}{Q_G} \right)^{1.5} \quad (3.3)$$

Nessa correlação, D é o diâmetro de Sauter da gota (em μm), v_G é a velocidade do gás (em cm/s) no ponto da atomização; σ , ρ_L e μ_L representam a tensão superficial (em dina/cm), densidade (em g/cm^3) e viscosidade (em g/cm.s) do líquido respectivamente; Q_L e Q_G são a vazão de líquido e gás respectivamente.

3.2. Evaporação da gota

A evaporação de gotas em um spray envolve simultaneamente processos de transferência de calor e massa. O calor necessário para a evaporação é transferido por condução ou convecção do gás quente circundante para a superfície da gota e o vapor é transferido por convecção ou difusão de volta a corrente de gás. As taxas globais de evaporação dependem da pressão, temperatura e de propriedades de transporte do gás; volatilidade e diâmetro das gotas no spray; bem como da velocidade relativa entre as gotas e o gás (Lefebvre, 1989).

Cresser *et al.* (1980) e Porstendörfer (1977) avaliaram o efeito na cinética de evaporação de gotas da inclusão de um soluto em água. Os autores observaram que se uma substância como cloreto de sódio for adicionado a água a pressão de vapor decresce em relação a água pura e conseqüentemente as gotas tem a sua taxa de evaporação diminuída, pois tornam-se mais estáveis.

O mecanismo de secagem da gota é complexo de acordo com Sloth *et al.* (2006) pois envolve um período em que a taxa de evaporação é constante, seguida de um período em que ela cai. Devido à evaporação do solvente, a concentração do soluto aumenta atingindo a saturação, podendo ou não ocorrer a precipitação.

A influência da taxa de evaporação na morfologia da partícula foi estudada por Sloth *et al.* (2009). Foram adicionadas substâncias inorgânicas à solução precursora das partículas observando-se um aumento da temperatura das gotas. Esse aumento provocou uma taxa de secagem bastante constante. Os resultados mostraram que pequenas alterações na taxa de evaporação das gotas causaram significativas alterações na morfologia da partícula.

A relação entre o tempo de secagem da gota e a morfologia da partícula também foi investigada por Okuyama e Lenggoro (2003) e eles mostraram que esses parâmetros são dependentes do tamanho da gota gerada no processo de atomização. Através do esquema da Figura 3.4 eles mostram que gotas pequenas quando secas a um tempo de evaporação do solvente próximo do tempo de difusão do soluto podem gerar uma única partícula cristalina ou partículas policristalinas. Quando trabalharam com gotas maiores, que apresentam tempo de evaporação do solvente na superfície da gota, muito menor que o tempo de difusão do soluto, as partículas foram ocas, quebradiças ou amorfas.

Tsai *et al.* (2004) também avaliaram a relação entre a taxa de secagem das gotas e a morfologia da partícula. Esses autores trabalharam com spray pirólise na produção de partículas de zircônio e a partir dos experimentos realizados observaram que altas taxas de evaporação provocam buracos nas partículas, partículas essas provenientes de gotas grandes, da ordem de 50 μm . Como esperado por eles, baixas taxas de evaporação não ocasionaram buracos nas partículas, acrescido a isso, as partículas foram originadas por gotas menores, da ordem de 6 a 9 μm .

O processo de geração de nanopartículas via spray pirólise é muito semelhante ao usado nesse estudo, exceto pela forma de evaporação do solvente presente na gota. Na geração de nanopartículas através do processo de spray pirólise, uma solução é preparada dissolvendo, usualmente, um sal de metal em um solvente apropriado. As gotas geradas da atomizadas da solução são introduzidas em um forno. Evaporação do solvente, difusão do soluto, secagem, precipitação, reação entre o precursor e o gás ou pirólise, podem ocorrer dentro do forno com o objetivo de formar o produto final. Neste processo ocorre a geração de gotas relativamente grandes para a geração de nanopartículas. As gotas geradas usualmente abrangem a faixa submicrométrica e micrométrica devido à ineficiência na geração de gotas muito pequenas. Dessa forma, para a geração de nanopartículas, geralmente são dissolvidos combustíveis (por exemplo, alcoóis) nas soluções precursoras de nanopartículas. A passagem das gotas dessa mistura por fornos em alta temperatura faz com que as partículas grandes quebrem-se ou fragmentem-se em pequenas partículas.

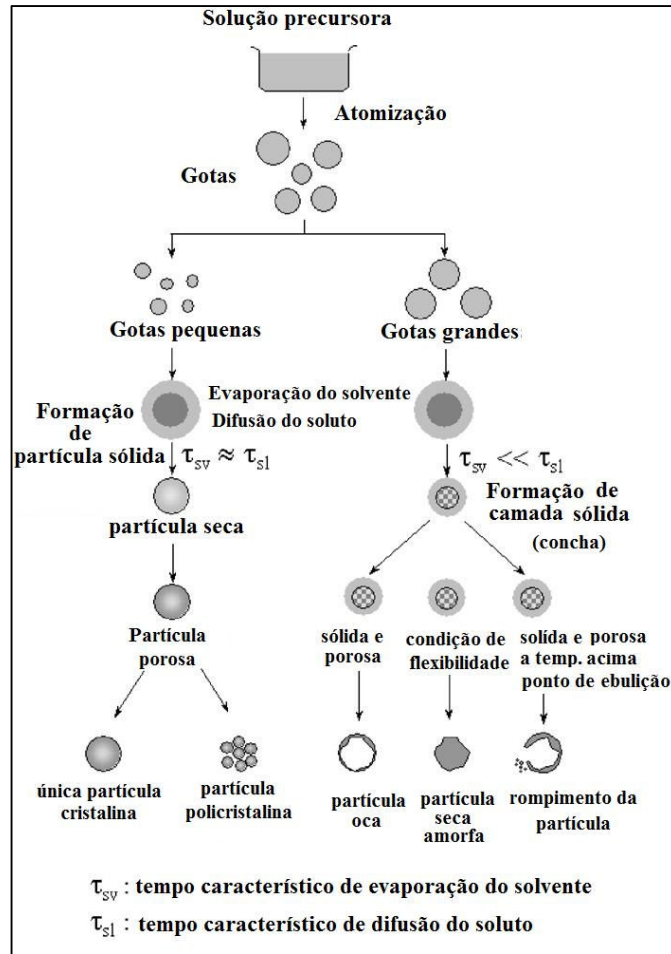


Figura 3.4- Morfologia da partícula utilizando o método de geração por sprays (Okuyama e Lenggoro, 2003).

3.3. Nanopartículas

3.3.1. Definição

As nanopartículas, por apresentarem propriedades mecânicas, ópticas, bioquímicas e catalíticas diferentes do mesmo material, mas de diâmetro maior, tem despertado interesse de diversos segmentos em caracterizar a formação e comportamento desses nanomateriais.

Não se chegou ainda a um consenso científico de quais são os limites de diâmetro nos quais as nanopartículas estão incluídas, portanto, a faixa de tamanho que compreende tais partículas ainda gera contradição em diversos trabalhos encontrados na literatura.

De acordo com Zhiqiang *et al.* (2000) nanopartículas são aquelas que possuem um diâmetro inferior a 1 μm . Esse autor se baseia no fato de que as nanopartículas não espalham

a luz, e dificilmente podem ser removidas da corrente gasosa por impactação, já que elas acompanham o movimento do gás quando escoam próximo a um obstáculo. As micropartículas no entanto, não apresentam essas características, por isso o limite superior para essa classificação é 1 μm .

Em contrapartida, para Friedlander e Piu (2004), Davies (2001) e Steffens (2007) o termo nanopartícula se refere a partículas de diâmetro menor que 100 nanômetros, ou seja 0,1 μm o que concorda com a definição proposta por El Shall e Edelstein (1996) (*apud* Kruis *et al.*, 1998).

Já na classificação de Preining (1998), as partículas devem apresentar o sufixo nano quando possuírem diâmetro menor que 20 nm. O autor ainda complementa sua classificação estabelecendo um limite inferior de 1 nm, já que, abaixo dele não estaríamos mais falando em partículas, mas sim em moléculas.

O que se sabe é que muitas vezes os autores falam do mesmo particulado usando definições diferentes por ainda não ter sido estabelecido um consenso acerca dessa classificação. Portanto, o presente estudo tratará apenas de nanopartículas e que de acordo com nossa concepção apresentam limite superior de 1000 nm ou 1 μm .

As nanopartículas apresentam uma natureza dualista do ponto de vista científico, as mesmas características que as tornam interessantes do ponto de vista da aplicação tecnológica, podem ser indesejáveis quando essas são liberadas no meio ambiente. O pequeno tamanho das nanopartículas facilita sua difusão e transporte na atmosfera, em águas e em solos, ao passo que dificulta sua remoção por técnicas usuais de filtração. O fato de serem partículas de dimensões nanométricas facilita a entrada e acúmulo das mesmas em células vivas. A verdade é que, sabe-se muito pouco sobre a biodisponibilidade, biodegradabilidade e toxicidade de novos nanomateriais (Quina, 2004).

3.3.2. Efeitos nocivos

A contaminação do meio ambiente por nanomateriais com grande área superficial, boa resistência mecânica e atividade catalítica pode resultar na concentração de compostos tóxicos na superfície das nanopartículas, com posterior transporte no meio ambiente ou acúmulo ao longo da cadeia alimentar; na adsorção de biomoléculas, com conseqüente interferência em processos biológicos *in vivo*; numa maior resistência à degradação (portanto, maior persistência no meio ambiente) e em catálise de reações químicas indesejáveis no meio ambiente (Quina, 2004).

Devido à extensa área superficial das nanopartículas, elas apresentam excelente capacidade adsorviva, e quando os elementos adsorvidos se tratam de metais pesados essa característica mostra-se preocupante. Autores como John *et al.* (2001) observaram em um estudo do ar da cidade de Dusseldorf na Alemanha que as partículas menores que 1µm apresentavam adsorvidas a sua superfície metais como Cu, Pb, Sb, Cr, K, Mn, Ti, Ni e Zn. Em um estudo semelhante, Liang *et al.* (2002) investigaram as cinzas descartadas no ar por um incinerador municipal e observaram que nas partículas de menor diâmetro eram detectados traços de alguns elementos, inclusive mercúrio. Em maior quantidade foi encontrado o Zn, aproximadamente de 30 a 50% do material adsorvido.

Partículas maiores que 10µm são retidas pelo nariz e nasofaringe, e eliminadas por tosse, espirros e aparelho mucociliar. Partículas menores que 10µm (PM₁₀) de diâmetro ficam retidas nas vias aéreas superiores, podendo ser depositadas nas traquéias e brônquios. Partículas menores que 2,5 µm (PM_{2,5}) de diâmetro depositam-se nos brônquios terminais. Nos alvéolos depositam-se partículas bem menores, da ordem de 1 a 2 µm. As partículas que atingem as regiões mais profundas das vias respiratórias são fagocitadas pelos macrófagos alveolares, e são removidos pelo aparelho mucociliar ou sistema linfático (Bascom *et al.*, 1996; Who, 1999).

Cães expostos ao material particulado fino apresentaram alterações eletrocardiográficas, o que mostra que o material particulado nestas dimensões pode causar danos cardíacos, além de alterações respiratórias (Godlesk, 1997)

Donaldson *et al.*(1998) mostram em um estudo onde animais foram submetidos ao contato com partículas ultrafinas que os danos causados por nanopartículas ao sistema respiratório, mais especificamente os pulmões, são inúmeros. A grande área superficial, característica das nanopartículas, em contato com os pulmões oferece a oportunidade da química de superfície da partícula ter um efeito profundo onde atua. As partículas depositadas na partes mais profundas do pulmão são removidas pela ação de macrófagos, os quais atuam no organismo humano fagocitando as partículas. Dessa forma, os particulados são removidos do organismo com o muco formado e assim minimiza-se o efeito negativos causado por esses materiais ultrafinos. Entretanto, quando esses particulados estão presentes em grandes quantidades, e de acordo com o estudo de Donaldson *et al.* (1998), eles ocupam grande área superficial por unidade de massa depositada. Em grande quantidade as partículas não são removidas tão efetivamente pelos macrófagos, sendo portanto colocadas em contato com o epitélio e conseqüentemente absorvidas rapidamente devido ao pequeno diâmetro.

Oberdörster (1995) (*apud* Shi *et al.*, 2001) também realizou experimentos com animais e ao submeter as cobaias a inalação de politetrafluoretileno observou que estas partículas danificam o pulmão, levando a morte de alguns dos animais em estudo.

Devido aos inúmeros efeitos nocivos das nanopartículas torna-se necessário o estudo de equipamentos que visem a sua remoção de forma eficiente. Para desenvolver estudos de eficiência de coleta de nanopartículas inicialmente é preciso gerá-las de forma controlada.

3.3.3. Aplicação das nanopartículas

Em função de suas características únicas, aplicações para materiais de dimensões nanométricas (incluindo nanotubos) tem sido identificadas nas mais diversas operações industriais. Dentre essas pode-se citar: fabricação de catalisadores e membranas seletivas, revestimento de superfície, fibras e filmes ópticos, estocagem de informação eletrônica/magnética, fabricação de equipamentos de detecção química e aditivos para o controle de propriedades termofísicas e reológicas (Friedlander e Piu, 2004)).

De acordo com Davies (2001) a nanotecnologia é uma ciência que hoje cresce muito e a tendência é que esse crescimento só aumente devido às várias aplicações designadas a esses nanomateriais. O autor fala em seu artigo do uso de nanopartículas na composição de filmes, impressão e fotografia, e que o uso de materiais nano impulsionará a qualidade dos produtos, aquecendo ainda mais um mercado que já movimenta, de acordo com James Stoffel da Kodak (1999) (*apud* Davies, 2001) grande capital (aproximadamente 70 milhões de dólares/ano)

Nanopartículas metálicas tem ganhado diversas aplicações nos campos científicos, as de ferro por exemplo podem ser transportadas pelo corpo humano através do sistema vascular, e ficar concentradas em uma região alvo através do estabelecimento de um campo magnético. Essa característica faz com que a utilização de partículas magnéticas para transportar medicamentos ou anticorpos para tecidos ou órgãos comprometidos tenha sido bastante estudada (Tartaj *et al.*, 2003).

Nanotubos de carbono (NTC) tem despertado bastante interesse por parte dos pesquisadores. As diferentes estruturas que eles apresentam conferem ao material propriedades físicas distintas, tais como condutividade, densidade e dureza. Tais propriedades fazem dos NTC estruturas atraentes para aplicações em diversos campos, como em materiais adsorventes de gases, em sensores químicos, como reforços mecânicos, em compósitos, em eletrônica, em sistemas para armazenamento de hidrogênio, dentre outros.

Jelinski (*apud* Davies, 2001) discutiu aspectos biológicos de nanopartículas, nanoestruturas e nanoequipamentos. Ela acredita que as moléculas biológicas tem um grande número de atributos que fazem com elas sejam altamente aplicáveis à nanotecnologia. A autora exemplifica com a habilidade das proteínas em assumir formas tri-dimensionais precisas, o auto agrupamento de ácido nucléicos sob as regras bem entendidas da natureza entre outras.

Davies (2001) enfatiza que são muitos os desafios quando se fala em nanotecnologia, a começar pela fabricação de nanopartículas em laboratório, portanto é importante a capacitação de pessoas e o desenvolvimento de trabalhos em equipes multidisciplinares.

3.3.4. Geração de nanopartícula

O estudo de nanopartículas não é trivial, tanto do ponto de vista teórico quanto do experimental devido ao tamanho extremamente reduzido das partículas o que dificulta sua caracterização através das técnicas convencionais. Além disso, é importante a obtenção de amostras com distribuição de tamanho estreita, ou seja, amostras ideais (Zanchet *et al.*, 2000; Brust e Kiely, 2002)

Os processos geralmente usados na produção de partículas, e estes são em grande número, tem sido classificados nas categorias a seguir (Hirschhorn, 1969; Klar, 1972 *apud* Lavernia e Wu, 1996):

- (a) atomização, que pode ser usada, pelo menos a princípio, para algum metal ou liga metálica fundida;
- (b) redução química, para a produção de esponjas de ferro a partir de lâminas ou óxidos de ferro;
- (c) compressão mecânica ou atrito os quais são largamente usados para materiais frágeis tais como berílio, antimônio e materiais permanentemente magnetizados;
- (d) condensação de vapor que é usada na produção de partículas nanocristalinas;
- (e) eletrólise que é utilizada na deposição de materiais particulados altamente puros.

Dos processos supracitados, os mais utilizados para produção em larga escala de pós provenientes de ligas metálicas são: a atomização e a redução química. Entretanto, a atomização é a técnica mais flexível, pois propicia um maior controle das propriedades e características das partículas.

Em um sistema de geração de nanopartículas o entendimento fundamental do processo é crucial, sendo a especificidade e uniformidade do produto duas características almejadas (Perrey e Carter, 2006).

O interesse especial em se estudar nanopartículas vem do fato desses particulados apresentarem propriedade mecânicas, ópticas, bioquímicas e catalíticas diferentes daquelas apresentadas por outros particulados de maior tamanho. Novos métodos experimentais e teóricos são necessários para caracterizar a formação e comportamento de nanopartículas (Friedlander e Pui, 2004). A obtenção desses particulados não é uma tarefa tão fácil, seja pelos altos custos de geração dos mesmos, ou pelo próprio entendimento ineficiente do processo. Devido à necessidade de se intensificar pesquisas nessa área, vários métodos para a obtenção de partículas nanométricas tem sido desenvolvidos, dentre eles podemos encontrar métodos via rotas de estado líquido, gasoso e sólido (Panatarani *et al.*, 2003).

Perrey e Carter (2006) trabalharam na produção de nanopartículas de silício e titânio utilizando um processo plasma térmico. Os autores utilizaram um microscópio de transmissão eletrônica para elucidar o processo de formação das partículas e observaram que a estrutura, química e defeitos morfológicos das nanopartículas são consistentes com o rápido resfriamento e cristalização da gota de líquido. A observação do aspecto da superfície de algumas partículas sugere a transição entre diferentes regimes de crescimento dos cristais.

Seo *et al.* (2003) estudaram a produção de nanopartículas de óxidos (ZnO, MgO e NiO) através de gotas aquosas de solução salina em um reator de spray pirólise em chama. Os autores procuraram comparar dois métodos, o spray pirólise em chama e o convencional spray pirólise. Eles observaram que à baixas temperaturas de chama nanopartículas não foram formadas, e que as partículas formadas apresentaram morfologia similar àquela produzida no spray convencional. Observaram também que a altas temperaturas obtiveram partículas nanométricas independente do sal usado.

Atomizadores pneumáticos são frequentemente usados para gerar aerossóis de substâncias solúveis em água ou outro solvente. Este método tem grande flexibilidade e o tamanho das partículas pode ser controlado pela concentração da solução atomizada. As partículas são obtidas a partir da atomização da solução e posterior secagem do solvente que envolve a partícula de sal ou açúcar. A geração de partículas desse modo é bastante usada para testes de eficiência de coleta, procedimento apresentado no trabalho de Ji *et al.* (2003), ao trabalharem com partículas de NaCl no teste de eficiência de coleta de filtros elétricos. Uma desvantagem desse método ao trabalhar com a recirculação da solução é que quando o

solvente é muito volátil a solução vai tornando-se cada vez mais concentrada e portanto obtém-se partículas cada vez maiores (Liu e Lee, 1975).

O modo mais comum de se gerar aerossóis é através da nebulização de um líquido por meio de ar comprimido. Um nebulizador nada mais é senão um tipo de atomizador, que produz ao final do processo pequenas partículas, devido à remoção das grandes gotas contidas no spray. A remoção é feita por impactação das gotas maiores na superfície do dispositivo usado para atomização. O princípio de funcionamento da maioria dos nebulizadores a ar comprimido é similar ao nebulizador DeVilbiss modelo 40 apresentado na Figura 3.5.

Nesse tipo de nebulizador as gotas produzidas geralmente apresentam diâmetro médio entre 1 e 10 μm e o ar comprimido é fornecido a uma pressão entre 5 e 50 psig. O ar comprimido sai de um pequeno orifício ou tubo a alta velocidade, fazendo com que o efeito Bernoulli ocasione uma baixa pressão na região de saída do ar, isso faz com que o líquido contido no reservatório seja sugado na direção da corrente de ar por um segundo tubo, como pode ser observado na Figura 3.5. O líquido sai do tubo como um filamento e vai sendo acelerado e estendido pela corrente de ar até se romper em gotas. O spray gerado é direcionado para uma superfície, com o impacto, as gotas maiores são depositadas e posteriormente drenadas por gravidade, para o reservatório.

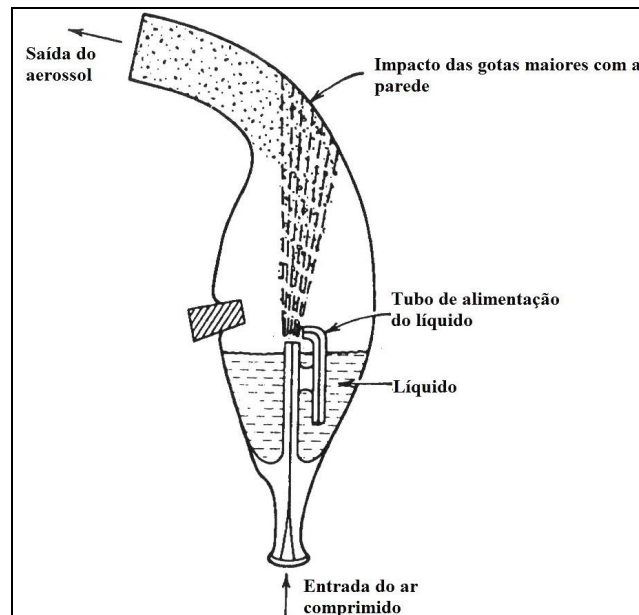


Figura 3.5 Esquema do Nebulizador DeVilbiss modelo 40 (Hinds, 1998)

Os princípios de operação são os mesmos para a maioria dos nebulizadores, mas as geometrias dos componentes que constituem cada nebulizador diferem em alguns aspectos.

No nebulizador do tipo *Collison* por exemplo, a superfície de impacto encontra-se na horizontal e a injeção de ar comprimido é feita na parte superior do nebulizador (Hinds, 1998).

Feitosa (2009) utilizou um gerador de partículas polidispersas, um atomizador do tipo duplo fluido, cuja aplicação se destacou na produção e dispersão em corrente gasosa de partículas nanométricas de quatro materiais diferentes, dentre sais e açúcares. Os autores inovaram quanto ao tipo de alimentação da solução a ser atomizada, a qual se deu pela ação da força gravitacional sob vazão constante.

3.4. Relação gota-partícula no processo de geração de nanopartículas por atomização.

A produção de nanopartículas pelo método da atomização de solução salina está diretamente relacionada ao mecanismo de geração das gotas, já que as partículas se formam a partir da evaporação do solvente contido nas mesmas. Dependendo do tamanho dessa gota haverá maior ou menor massa de soluto, e a taxa de evaporação do solvente será diferente. Quando um solvente volátil contendo um material sólido dissolvido é usado e as gotas possuem diâmetros pequenos, o solvente evapora rapidamente e pequenas partículas sólidas são formadas. Este é um modo simples de produzir partículas sólidas através da nebulização de líquidos. Segundo Hendricks e Babil (1972), o tamanho da partícula final, contida no aerossol, depende da concentração de sólidos em solução e do diâmetro da gota, sendo relacionadas segundo a Equação 3.4:

$$d_p = d_g \cdot \sqrt[3]{\frac{c}{\rho_p}} \quad (3.4)$$

onde d_p é o diâmetro da partícula, d_g o diâmetro da gota, c a concentração mássica da solução e ρ_p a densidade da partícula. É importante ressaltar que a Equação 3.4 foi ajustada ou validada para partículas na faixa micrométrica.

Song *et al.* (2009) trabalharam na produção de partículas de óxido de ítrio, em uma ampla faixa de tamanhos, através da técnica de spray pirólise em chama. Eles observaram um aumento do diâmetro médio da partícula à medida que se aumentou a concentração da solução precursora. Os autores observaram que a Equação 3.4 estava de acordo com os resultados

obtidos por eles e mostraram que a o diâmetro médio da partícula aumentou linearmente com o diâmetro da gota. Portanto, de acordo com Song *et al.* (2009) a preparação de partículas pela técnica de spray pirólise em chama é regida pelo mecanismo de uma partícula por gota.

Vehring (2008) propôs um mecanismo de geração de partículas baseado em variações no número de Peclet. O número de Peclet, que é a razão entre a taxa de evaporação do solvente e o coeficiente de difusividade do soluto, inicia o processo de formação da partícula apresentando um valor pequeno. Com a evaporação do solvente, a concentração do soluto vai aumentando e o número de Peclet também, devido à diminuição do coeficiente de difusividade. A parte sólida vai se acumulando na superfície da gota para formar o que o autor chama de concha. Essa concha, ou essa partícula oca, pode se romper de diferentes maneiras, dando origem a partículas de morfologias distintas. De acordo com o autor, esse mecanismo é comum para aminoácidos de baixa solubilidade e peptídeos pequenos que apresentam maior facilidade de se cristalizarem. Curiosamente, esse mecanismo foi o observado na geração de partículas de cloreto de sódio, como pode ser visto na Figura 3.6.

O autor supracitado ainda acrescenta que a precipitação de partículas provenientes de gotas pequenas é mais rápida do que a cristalização de partículas contidas em gotas grandes. Portanto, os cristais das pequenas gotas não tem o tempo de crescimento que os cristais das grandes gotas tem, por isso o motivo deles serem menores em diâmetro.

Tsai *et al.* (2004) também geraram partículas via spray pirólise e observaram que as partículas de óxido de zircônio eram menores que aquelas previstas pela Equação 3.4. Os autores acrescentam que o mecanismo de uma partícula por gota é aceitável para soluções que apresentam baixa pressão de vapor. De acordo com esses autores é possível que a presença de partículas abaixo do diâmetro previsto pela Equação 3.4 seja explicada por outro mecanismo de geração de partículas.

Feitosa (2009), estudando o funcionamento de um gerador de partículas polidispersas, observou que o aumento da concentração da solução implicou no aumento do diâmetro médio das partículas e no número das mesmas no aerossol. Os resultados obtidos revelaram a necessidade de se entender melhor a relação gota-partícula, pois o esperado é que cada gota gerasse uma partícula, portanto, o aumento na concentração do sal deveria gerar um aumento apenas no diâmetro da partícula e não em seu número. A não ser que o aumento da concentração de sal, ocasionasse uma mudança no número de gotas formadas no atomizador ou que cada gota não gerasse apenas uma partícula, e é isso o que precisa ser investigado.

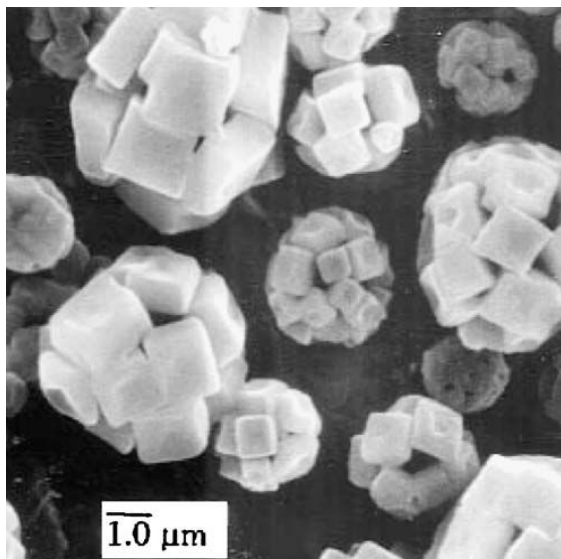


Figura 3.6 – Partículas secas de NaCl produzidas por spray pirólise. (Vehring, 2008)

3.5. Cristalização

Todo processo de cristalização envolve as seguintes etapas básicas: criação da supersaturação, nucleação e crescimento dos cristais. Ainda pode haver etapas secundárias como aglomeração, quebra, redissolução e amadurecimento (Brito, 2007)

A supersaturação é a força motriz da cristalização, podendo ser obtida através de resfriamento, evaporação, mudança do meio e reação química. A nucleação começa no momento em que a solução se torna supersaturada, podendo ser primária ou secundária. A nucleação primária é caracterizada pelo nascimento dos cristais na ausência de cristais. A nucleação secundária se dá em uma suspensão cristalina. Uma vez formado os núcleos, ocorre a migração de moléculas ou íons do soluto para a superfície dos núcleos formados, iniciando a etapa de crescimento (Nývlt *et al.*, 2001)

De acordo com Brito (2007) se a solubilidade é relativamente independente da temperatura como é o caso do sal comum, a supersaturação pode ser obtida através do método de evaporação do solvente.

O estado de supersaturação é dito metaestável quando o sistema está supersaturado, porém a taxa de formação dos cristais é desprezível. O que acontece é que os cristais já existentes crescem, mas a formação de novos cristais tem um limite. Se a solução se tornar cada vez mais saturada, a supersaturação máxima possível será atingida e determinará o limite da zona metaestável. Quando o limite da zona metaestável é ultrapassado a taxa de nucleação cresce muito, atingindo um nível incontrolável de nucleação (Condotta, 2002).

Nývlt (1985) e Mullin (1993) apresentam um diagrama de solubilidade-supersaturação, ilustrado na Figura 3.7, onde pode-se observar as regiões: estável, metaestável e lábil. O diagrama se aplica a um sistema binário sólido-líquido de uma substância com coeficiente positivo de temperatura por solubilidade em um dado intervalo de temperatura.

Na Figura 3.7 a região abaixo da curva representa a região estável, onde a cristalização é impossível. A curva de solubilidade pode ser determinada com precisão, utilizando técnicas apropriadas para determinar a solubilidade do sistema sólido-líquido (Nývlt, 1985). A zona metaestável fica localizada entre a curva de saturação e a de supersolubilidade. É improvável que ocorra a cristalização espontânea nessa região, mas se for adicionada uma semente de cristal à solução poderá ocorrer o crescimento deste (Mullin, 1993). A região acima da curva de supersolubilidade representa a zona lábil, onde é muito provável que ocorra a cristalização espontânea, mas caso seja necessário é possível controlar ou até mesmo evitar a cristalização.

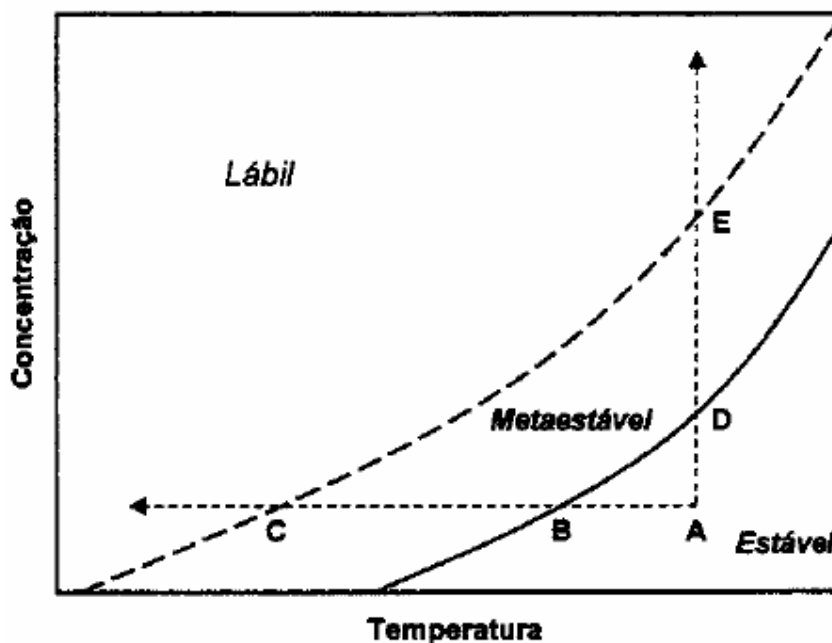


Figura 3.7 - Diagrama solubilidade-supersaturação (Nývlt, 1985)

De acordo com a revisão bibliográfica apresentada pode-se notar que o interesse em entender o comportamento e geração de nanopartículas é grande, seja pelos riscos que elas apresentam ao meio ambiente e concomitantemente ao ser humano, seja pelas fantásticas aplicações desses particulados, mas o fato é que as pesquisas nessa área ainda estão aquém do ideal. O crescente avanço da ciência exige que os mecanismos envolvidos no processo de

geração de partículas sejam entendidos a fundo, para um melhor aproveitamento e aplicabilidade dos mesmos. O entendimento da geração de nanopartículas e dos fenômenos envolvidos se enquadram nessa necessidade.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos realizados com o objetivo de elucidar os fenômenos que ocorrem quando nanopartículas são geradas a partir da atomização de soluções, foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. O estudo foi feito variando-se a concentração de cloreto de sódio da solução. A Figura 4.1 apresenta um esquema dos procedimentos experimentais realizados neste trabalho.

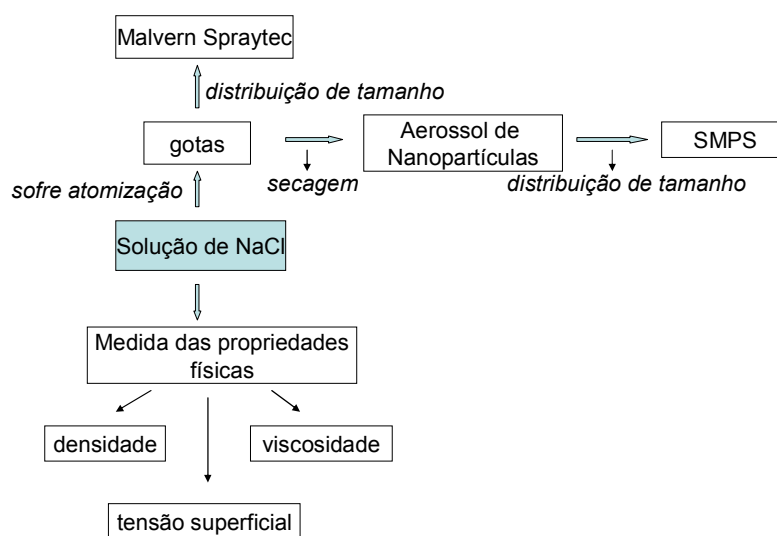


Figura 4.1 - Esquema dos procedimentos experimentais

As nanopartículas foram geradas através de dois atomizadores: um era o gerador de partículas nanométricas polidispersas construído nas dependências do DEQ-UFSCar, onde o bico atomizador foi construído de acordo com as dimensões sugeridas pelo trabalho de Liu e Lee (1975) e o outro era um inalador comercial da marca NS.

Diversas forças estão envolvidas no processo de atomização de uma solução, e dentre outros parâmetros são elas que irão determinar o tamanho e concentração das gotas, bem como o tempo de formação do spray. Dentre essas forças temos a tensão superficial, portanto foram feitas medidas dessa propriedade física para soluções de diferentes concentrações através do método do anel (tensiômetro de Du Noüy).

Outros dois parâmetros importantes e que estão diretamente relacionados à atomização de soluções são a densidade e a viscosidade. As medidas dessas duas propriedades

físicas foram realizadas utilizando-se respectivamente a picnometria e o método do viscosímetro de medida relativa.

Como as partículas se formam a partir da secagem da gota, fez-se necessário estudar a distribuição de tamanho das mesmas, por ser este um fator de extrema importância no entendimento do fenômeno. Essas medidas foram obtidas através do equipamento Malvern Spraytec disponível no Laboratório de Controle Ambiental da UFSCar.

Finalmente, foram realizadas medidas de tamanho e concentração de partículas para as diferentes concentrações estudadas. As medidas foram obtidas através de um Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (SMPS), modelo 3936, da TSI, sendo que a amostragem foi feita diretamente no aerossol.

4.1. Determinação das propriedades físicas das soluções

4.1.1. Densidade

Densidade absoluta ou massa específica de uma substância qualquer de massa m e volume V é definida por:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.1)$$

ou seja, é definido como a razão entre a massa de um corpo e o volume que o mesmo ocupa. Utilizou-se um picnômetro da marca QUIMEX e de capacidade igual 50 mL para fazer tais medidas, o mesmo está ilustrado pela Figura 4.2.



Figura 4.2 - Picnômetro.

Um picnômetro trata-se de um pequeno frasco de vidro construído cuidadosamente de forma que o volume do fluido que contenha seja invariável. Ele possui uma abertura suficientemente larga e tampa muito bem esmerilhada perfurada na forma de um fino tubo longitudinal. Utilizou-se uma balança da marca SHIMADZU, de quatro casas decimais para se fazer as pesagens das soluções. As medidas foram feitas a uma temperatura igual a 25 °C. Foram realizadas cinco medidas para cada concentração de NaCl.

4.1.2. Viscosidade

O instrumento utilizado na medida da viscosidade foi um viscosímetro conhecido como Cannon-Fenske, inteiramente construído de vidro e ilustrado na Figura 4.3.

No viscosímetro de medida relativa, mede-se o tempo de escoamento de um volume pré-determinado do fluido através de um capilar. Neste caso a velocidade é dependente do tempo uma vez que a queda de pressão ao longo do capilar varia ao longo do teste. A resolução analítica da equação do movimento nessas condições não é trivial e torna-se mais simples fazer-se a medida de forma comparativa, a partir do tempo de escoamento de um fluido com densidade e viscosidade conhecidas. Para entendimento da medida relativa, considera-se um fluido newtoniano e incompressível escoando em regime laminar (Gubulin e Freire,1990). Através de um balanço de massa e de alguns rearranjos algébricos tem-se a seguinte relação:

$$\frac{\mu_x}{\mu_a} = \frac{\rho_x t_x}{\rho_a t_a} \quad (4.2)$$

Onde μ , ρ e t são a viscosidade, densidade e tempo de escoamento, os índices a e x correspondem a água e a solução em questão, respectivamente.

O viscosímetro utilizado possuía capacidade volumétrica igual a 200 mL (vide Figura 4.3). Esse instrumento de medida é basicamente composto por um tubo de diâmetro apropriado e regular, conectados a bojos estrategicamente arranjados para facilitar a tarefa da medida do tempo decorrido para o escoamento de um volume preciso do fluido, conforme ilustra a Figura 4.3. Observe que o valor numérico deste volume não precisa ser conhecido, como demonstra a equação 4.2.



Figura 4.3 - Viscosímetro de Cannon-Fenske

O viscosímetro foi preso a um suporte com garra e introduziu-se a este pelo extremo aberto de maior diâmetro um volume certo da solução, nesse caso 20 mL, através de uma bureta. Utilizou-se uma pêra de sucção para aspirar a solução até um determinado ponto, então disparou-se o cronômetro e mediu-se o tempo de escoamento até uma outra marca pré-determinada, travando o cronômetro. As maiores preocupações foram no sentido de se eliminar quaisquer eventuais bolhas e na limpeza com água entre as mudanças de solução. As densidades da água e das soluções foram previamente determinadas utilizando-se o picnômetro, como citado no item anterior. A partir dos dados obtidos utilizou-se a Equação 4.2 para determinar as viscosidades das soluções. As medidas foram feitas a uma temperatura igual a 25°C. Foram realizadas dez medidas para cada concentração de NaCl.

4.1.3. Tensão Superficial

O tensiômetro de DuNouy é um instrumento de precisão usado tanto para medidas de tensão superficial como tensão interfacial de líquidos, os valores medidos são reprodutíveis dentro de $\pm 0,05$ dina/cm e podem ser obtidos pela leitura direta em uma escala.

Para as medidas da tensão superficial das soluções em estudo foi utilizado o tensiômetro marca CSC- Du Noüy modelo 70535, que nada mais é, senão uma balança de torção (Figura 4.4). Ele utiliza um fino fio de torção para aplicar a força necessária para remover um anel de platina da superfície do líquido a ser testado. O fio de torção é fixado por um grampo em uma das extremidades e por uma cabeça giratória acoplada à escala na outra extremidade. A escala graduada possui 90 divisões, cada divisão correspondendo a 1 dina. A amostra do material deve ser colocada em um recipiente limpo e que tenha um diâmetro

superior a 4,5 cm. Optou-se por uma placa de Petri por ser essa a vidraria mais recomendada nesse caso.



Figura 4.4 – Tensiômetro de DuNouy

Houve uma preocupação quanto à limpeza prévia do anel por ser esse um fator que ocasiona erros nesse tipo de procedimento experimental. A porção do anel imersa na solução foi aquecida na zona oxidante da chama de um bico de gás, a fim de se remover qualquer eventual resíduo. Entre as medidas esse procedimento não era necessário, pois como as soluções eram aquosas, bastava-se que se enxaguasse bem com água deionizada, o anel e a placa de Petri.

Nas medidas da tensão utilizou-se um anel de $1,9 \times 10^{-2}$ m de diâmetro, feito de um fio de platina-iridium de $3,56 \times 10^{-4}$ m de diâmetro, resultando em uma razão entre os dois diâmetros de 53,6. A placa de Petri foi colocada na plataforma do tensiômetro e suspensa até que anel imergisse cerca de 5 mm dentro do líquido. Ajustou-se o conjunto de forma que o anel, que era preso a um dinamômetro, se situasse na superfície da amostra, e ficasse aproximadamente centrado em relação ao recipiente. Colocou-se a medida na escala do dinamômetro em zero e aplicou-se uma força crescente para suspender o anel, simultaneamente abaixava-se a plataforma, mantendo o ponteiro sempre coincidindo com o zero do espelho até que o anel se desprendesse da superfície do líquido. Foram realizadas dez medidas para cada concentração a 25 °C.

4.2. Geração e Medida de Nanopartículas

4.2.1. Geradores de Nanopartículas

Foram utilizados dois geradores de partículas nanométricas e polidispersas. O primeiro foi projetado e construído nas dependências do DEQ/UFSCar que, por sua vez, era composto por um reservatório de armazenamento da solução, um bico atomizador e um recipiente necessário para coletar o excesso da solução não vaporizada. O segundo gerador utilizado foi um inalador comercial a ar comprimido da marca NS e modelo I-205, o mesmo era composto de um reservatório de armazenamento da solução e um bocal de saída. Os princípios de operação de ambos os geradores são descritos detalhadamente nas seções seguintes. A Tabela 4.1 fornece as condições de operação utilizadas nos dois tipos de atomizadores.

Tabela 4.1. Condições de operação utilizadas nos dois atomizadores empregados.

Parâmetro	Gerador DEQ-UFSCar	Inalador Comercial	Unidade
Vazão de ar	615,0	498,3	cm ³ /s
Vazão da solução	0,028	0,009	cm ³ /s

4.2.1.1. Gerador de partículas nanométricas – DEQ-UFSCar

O sistema de geração de nanopartículas era constituído basicamente por três módulos interligados, ilustrados na Figura 4.5: (1) sistema de alimentação gravitacional sob vazão constante, (2) atomizador e (3) dispositivo de drenagem de líquido em excesso. O aparato funcionava em regime batelada, entretanto a re-alimentação e a retirada de líquido em excesso podiam ser realizadas sem interrupção na geração ou perturbações na estabilidade do processo. O dispositivo de armazenamento da solução era constituído por um frasco de Mariotte de 20 cm de diâmetro interno, cuja configuração permitia que o escoamento ocorresse sob condições de vazão constante. Isto foi possível devido à introdução de um tubo de pequeno diâmetro interno no interior do frasco de armazenamento da solução. O tubo perfurava a tampa rosqueada do frasco e era introduzido até próximo a sua base.

Desta forma, à medida que o líquido escoava por gravidade, em baixas vazões, bolhas de ar eram introduzidas gradativamente no interior do sistema através do tubo, permitindo que a pressão constante garantisse o controle fino da vazão. A Figura 4.5 representa uma foto e um esquema do dispositivo de geração de partículas.

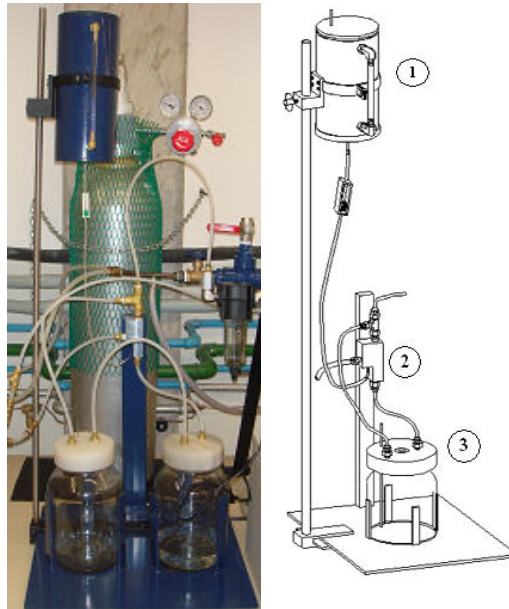


Figura 4.5 – (1) Foto e esquema do gerador de partículas nanométricas

A alimentação gravitacional se deu pela disposição do frasco de armazenamento da solução em um nível vertical mais elevado em relação ao bico atomizador. Assim, o frasco foi acoplado ao sistema através de uma haste de 1 m de comprimento que permitia seu deslocamento em diversas posições verticais, aumentando ou diminuindo a pressão do líquido no bico atomizador, conforme a necessidade.

O frasco, de volume de 2 L, era constituído por um tubo de PVC e possuía uma borracha de vedação, do tipo *o'ring*, que garantia o isolamento do sistema fechado. A quantidade de líquido em seu interior era monitorada por uma escala graduada afixada junto a um vaso comunicante constituído, por sua vez, por uma mangueira transparente e dois conectores voltados para o interior do frasco. Um tubo metálico de 2 mm de diâmetro interno foi embutido cerca de 2 cm acima do centro da base do frasco a fim de assegurar a retirada da solução no interior do frasco. Uma mangueira de silicone de diâmetro interno de 2 mm e comprimento de 0,5 m foi conectada a este tubo com a finalidade de conduzir a solução até a entrada do bico atomizador (Figura 4.6).

O controle da vazão do sistema era estabelecido pelo uso de uma válvula do tipo pinça-rolote, constituída por uma roldana móvel que regulava o escoamento da solução, de forma a comedir rapidamente os estágios de abertura (durante a atomização) e fechamento (sem atomização).

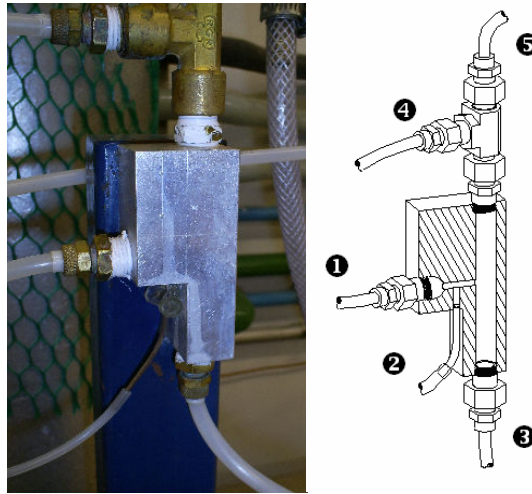


Figura 4.6 – Bico atomizador: (1) Entrada de ar comprimido, (2) Alimentação da solução, (3) Drenagem de líquido em excesso, (4) Ponto de igual pressão do frasco de líquido drenado e (5) Canal condutor do aerossol.

O bico atomizador, construído de acordo com as dimensões sugeridas pelo trabalho de Liu e Lee (1975), possuía um comprimento de 7,62 cm, sendo que suas vias de entrada da solução e de aceleração do ar comprimido mediam cerca de 0,16 cm diâmetro. O ar comprimido penetrava no sistema e era imediatamente acelerado no exato ponto em que a solução era alimentada. A solução era então atomizada em direção a uma câmara de sessão circular transversal de 1,27 cm de diâmetro. Assim, com a evaporação do líquido, o soluto contido nas gotas se cristalizava em partículas que seguiam o fluxo de ar principal, saindo pelo topo do atomizador. Grandes gotas eram removidas por impactação inercial na parede da câmara onde ocorria a atomização. O excesso de solução que não evaporava escoava por gravidade através de uma mangueira de diâmetro interno de 0,4 cm para um recipiente fechado, no qual era armazenado. Tal mangueira era acoplada a um conector metálico na tampa do recipiente.

Este recipiente, com capacidade de armazenamento de 3 L, era constituído por um frasco de vidro com tampa de PVC vedada através do uso de *o'ring*. Um segundo conector acoplado a uma mangueira fazia a ligação entre o recipiente e a saída lateral de um conector metálico no topo do atomizador, do tipo *by-pass*, de forma que as pressões nos dois pontos se iguallassem e, assim, o aerossol seguisse pelo canal preferencial, conduzindo as nanopartículas em suspensão. Um tubo metálico de diâmetro interno de 2 mm perfurava a tampa do recipiente até o interior do frasco de vidro, podendo ser utilizado, em casos especiais, para o modo de recirculação da suspensão.

4.2.1.2. Gerador de partículas nanométricas - Inalador Comercial

O inalador comercial utilizado, também conhecido como micro-nebulizador da marca NS e modelo I-205 era do tipo duplo-fluido (ar comprimido - solução salina) e produzia uma névoa fina e de vazão constante. Este tipo de inalador é comumente utilizado em ambiente domiciliar ou hospitalar e pode ser encontrado em lojas especializadas em equipamentos para hospitais (vide Figura 4.7).

O inalador possuía um comprimento de aproximadamente 6,5 cm e era constituído por um reservatório transparente acoplado a um bocal de saída. No reservatório de aproximadamente 4 cm de diâmetro e capacidade máxima de 15 mL, era colocada a solução a ser atomizada. O inalador vinha com uma mangueira de borracha de 0,35 cm de diâmetro interno, a qual fazia a injeção do ar comprimido na parte inferior do recipiente que continha a solução. O bocal tinha a função de barrar as maiores gotas, esse tipo de atomizador é conhecido como atomizador de colisão e possui essa geometria com a finalidade de selecionar as gotas.

O ar comprimido adentrava a parte inferior do reservatório contendo a solução e era forçado a passar por um fino orifício de aproximadamente 1 mm de diâmetro localizado no seu interior. O contato entre o ar e a solução a uma velocidade relativa alta, fazia com que ocorresse a atomização. As maiores gotas eram removidas pelo bocal por impactação inercial e retornavam ao recipiente que continha a solução.

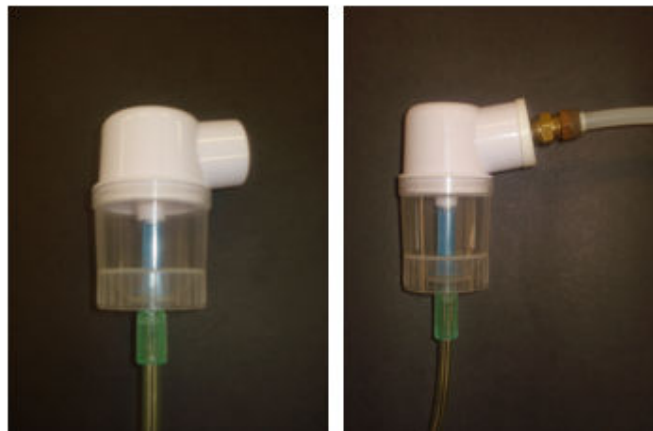


Figura 4.7 – Foto do Inalador Comercial: (a) sem a peça de PVC acoplada ao bocal de saída e (b) com a peça de PVC acoplada ao bocal de saída.

A saída do bocal apresentava um diâmetro interno de aproximadamente 21 mm e este era incompatível com as dimensões das mangueiras utilizadas na unidade experimental. Portanto, acoplou-se à saída do bocal uma peça de PVC que continha no seu centro uma

mangueira de tamanho igual àquelas da unidade experimental (vide Figura 4.7 (b)). A névoa de pequenas gotas seguia o fluxo de ar passando por um secador de difusão, e então, as partículas, já secas, eram alimentadas na corrente de ar puro da linha principal.

4.2.2. Unidade Experimental de Geração e Medida das Nanopartículas

A Figura 4.8 mostra o esquema da linha de geração e medida das nanopartículas. A seguir estão descritos detalhadamente os módulos e os equipamentos que compõem a unidade experimental, bem como o Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica.

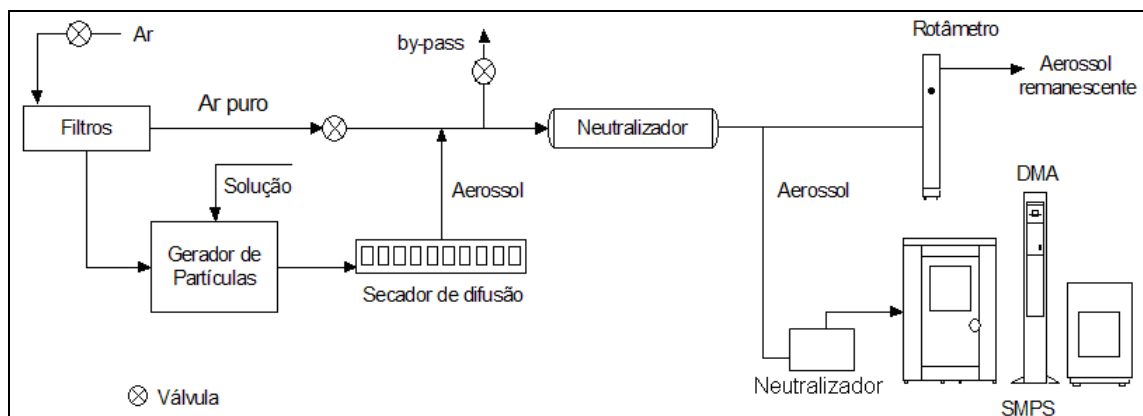


Figura 4.8 - Esquema da unidade experimental de geração e medida das nanopartículas.

4.2.2.1. Módulos e equipamentos que compõem a unidade experimental

O ar comprimido utilizado para a diluição das partículas era fornecido pelo compressor de ar da marca Schulz, modelo MSV12/175 localizado na parte externa do laboratório. O compressor de pistão e com capacidade de 120 psi, era isento de óleo de modo a evitar a contaminação da corrente gasosa. A pressão de funcionamento do compressor estabelecida para o presente trabalho foi de 110 psi.

O ar era conduzido por uma mangueira de PVC com trama de fio de poliéster, passando por uma coluna dessecante preenchida com sílica-gel e um filtro coalescente. O mesmo era transportado até um regulador de pressão combinado a uma válvula de ar, situado no local em que o aparato experimental foi construído.

A fim de evitar a contaminação da corrente de ar, utilizaram-se três dispositivos de purificação de ar, da marca TSI Incorporated (*Trust, Science, Innovation*), para obtenção de ar ultra-puro, cujo modelo é 3074B, os quais podem ser vistos na Figura 4.9.



Figura 4.9 - Foto dos filtros de purificação de ar.

Cada dispositivo de purificação de ar era formado por um conjunto de três filtros e um sistema de membranas. Em um primeiro passo, a corrente gasosa passava por um pré-filtro e, sequencialmente, por um filtro coalescente, onde ambos promoviam a remoção de partículas, água e gotas de óleo. Posteriormente, a umidade ainda existente no ar era removida por uma série de membranas e, finalmente, a presença de um filtro composto por carvão ativado garantia a extração de eventuais gotas de óleo e partículas. Esses filtros se destacam por apresentar eficiências elevadas na purificação de ar.

Após deixar o atomizador as pequenas gotas geradas no processo seguiam o fluxo de ar, passando por um secador de difusão, para remoção da umidade residual. O secador de difusão era da marca TSI, modelo 3062 e está apresentado na Figura 4.10. A estrutura do secador é composta por dois cilindros concêntricos, sendo o externo preparado com material acrílico e o interno formado por uma tela de fio metálico. O espaço entre os dois cilindros é preenchido com sílica-gel. Desta forma, ao passo que o aerossol úmido percorria o cilindro interno, o vapor de água se difundia no espaço preenchido pela sílica.

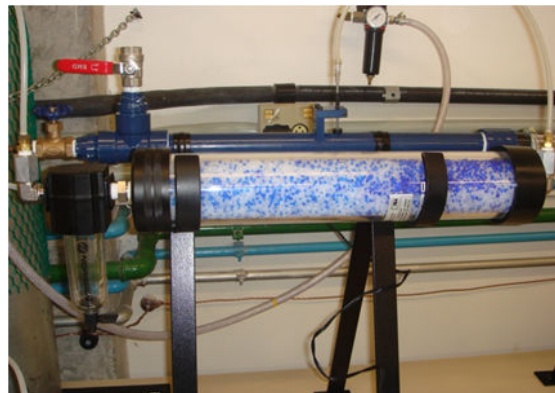


Figura 4.10 - Foto do secador de difusão.

As partículas já secas eram alimentadas na corrente de ar puro da linha principal e seguiam por uma fonte de Kriptônio-85 para neutralização das possíveis cargas eletrostáticas originadas na geração. O uso de fontes ionizantes assegurou a neutralização de eventuais cargas eletrostáticas presentes nas partículas geradas, uma vez que partículas eletrizadas apresentam maior probabilidade de serem depositadas nas paredes das tubulações e mangueiras, devido às forças eletrostáticas atuantes no sistema.

Para tanto, foram utilizadas as fontes de Kriptônio 85 e a de Amerício 241. A segunda fonte, que estava acondicionada em uma caixa revestida de chumbo, foi justaposta antes do aerossol seguir para análise no equipamento que mede a concentração e a distribuição de tamanhos das partículas (*Scanning Mobility Particle Sizer* – SMPS). O uso da fonte de Amerício neste local foi necessário visto que o princípio de funcionamento do SMPS se baseia em uma técnica de detecção por mobilidade elétrica. Tal técnica está relacionada à habilidade das partículas em atravessar um campo elétrico e que, por sua vez, é diretamente proporcional ao número de cargas presentes nas mesmas.

A Figura 4.11 esquematiza a disposição da sonda de amostragem no duto de escoamento do gás. A amostragem das partículas foi realizada através de sondas metálicas de 2 mm de diâmetro interno, curvada em ângulo reto e alinhada ao centro do duto no qual escoava o aerossol.

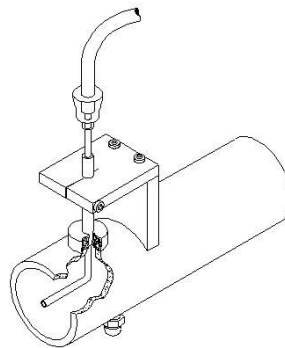


Figura 4.11 – Esquema da sonda de amostragem

A vazão de escoamento do gás foi medida utilizando-se um rotâmetro da marca *Gilmont Instruments Inc.*, Modelo D7200-D7299, número 4, com esfera de vidro, acoplado na saída do sistema.

O controle da vazão na unidade foi feito por uma válvula do tipo agulha localizada na entrada do sistema, logo após os filtros de purificação de ar. Para ajuste fino da vazão, colocou-se, na seqüência, um sistema de *by-pass* controlado por outra válvula do tipo agulha.

4.2.2.2. Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (*Scanning Mobility Particle Sizer - SMPS*)

O Analisador de Partículas por Mobilidade Elétrica (SMPS) da TSI, modelo 3936, é um equipamento capaz de fornecer a concentração de partículas nanométricas por faixa de tamanhos, diretamente do aerossol, através de amostragens *on-line*. O SMPS, visualizado na Figura 4.12, consiste de um Classificador Eletrostático, modelo 3080, acoplado a um Analisador de Mobilidade Diferencial (*Differential Mobility Analyser -DMA*) e de um Contador de Partículas Ultrafinas (*Ultrafine Condensation Particle Counter - UCPC*), modelo 3776. Ainda, o equipamento possui um Impactador Inercial (*Impactor Inlet*, Modelo 1035900 da TSI) e um software para aquisição de dados (390062, da TSI).

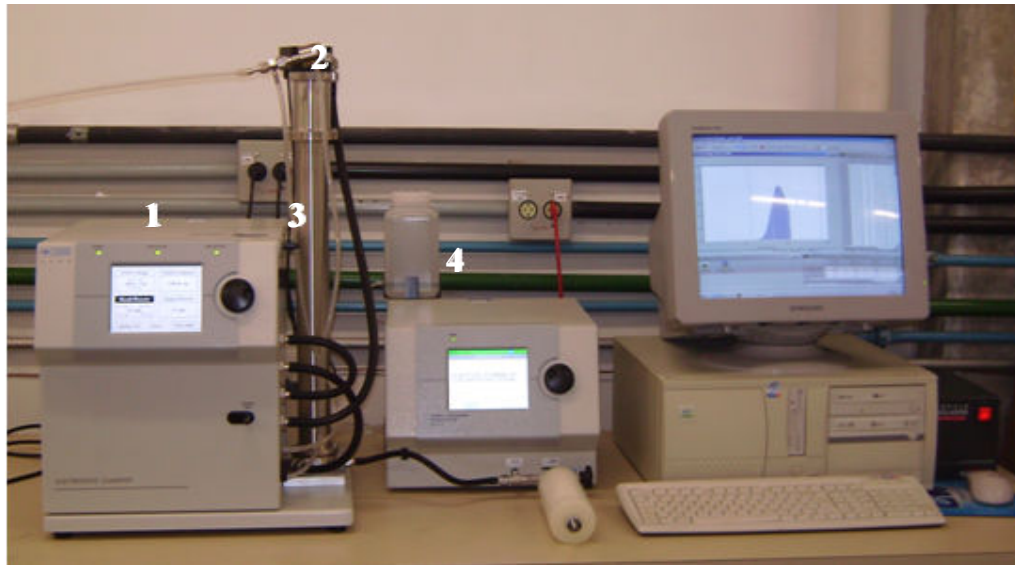


Figura 4.12 – SMPS: (1) classificador eletrostático; (2) impactador inercial; (3) torre Long-DMA; (4) contador de partículas.

O SMPS pode ser configurado com dois tipos de DMA's: Long ou Nano. O Long-DMA, modelo 3081 da TSI, oferece uma classificação de partículas na faixa de 14 a 800 nm, já o Nano-DMA, modelo 3085 da TSI, classifica partículas entre 2 e 150 nm. A Figura 4.13 ilustra estes dois tipos de Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA).



Figura 4.13 – Analisador de Mobilidade Diferencial: (1) Long-DMA e (2) Nano-DMA.

O princípio de funcionamento do SMPS se baseia na medição das distribuições de tamanho das partículas usando uma técnica de detecção por mobilidade elétrica.

Primeiramente, o aerossol polidisperso e neutralizado passa pelo impactador, disposto na entrada da torre do SMPS, onde as partículas maiores que o limite de detecção são removidas por impactação inercial. Sequencialmente, as partículas seguem para o DMA e são separadas de acordo com sua mobilidade elétrica, ou seja, de acordo com a sua habilidade em atravessar um campo elétrico no DMA. Apenas uma fração estreita de partículas monodispersas sai do DMA através de uma pequena abertura em sua parte inferior e, então, segue para o UCPC, onde são feitas as medidas de concentração. A ilustração do princípio de funcionamento do DMA encontra-se na Figura 4.14

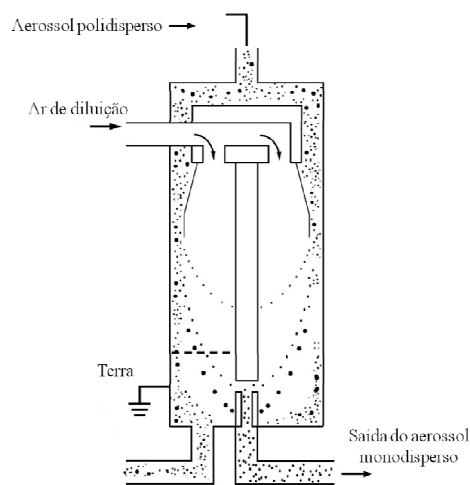


Figura 4.14 – Esquema de funcionamento do DMA (Manual da TSI).

Portanto, a partir da classificação das partículas, realizada no DMA, e da contagem das mesmas, no UCPC, obtém-se a análise do aerossol amostrado apresentada na forma de canais ou faixas de tamanhos de partículas e suas respectivas concentrações volumétricas.

Se os parâmetros requeridos para o funcionamento do SMPS forem estabelecidos apropriadamente, a sua operação é simples. Dentre os parâmetros solicitados pelo equipamento para a sua configuração, destacam-se o modelo do DMA empregado, Nano ou Long, a vazão do aerossol amostrado (*aerosol flow*), a vazão de ar de diluição que é recirculada no interior do DMA (*sheath flow*), viscosidade do gás, densidade da partícula e tamanho do impactador. Ainda são requeridos os tempos *scan up* e *retrace*, equivalentes aos tempos de escaneamento para medidas de mobilidade elétrica.

De acordo com o manual da TSI (1933792, da TSI), a relação entre as vazões do ar de diluição no DMA e do aerossol amostrado deve obedecer a proporção 10:1, respectivamente. Sendo que o equipamento permite que a vazão de aerossol amostrado possa ter os seguintes valores: 0,3; 0,6 e 1,5 L/min.

O impactador (*Impactor Inlet*, Modelo 1035900 da TSI) utilizado na entrada do DMA pode apresentar três configurações dependendo do tipo de orifício utilizado. Os diâmetros dos orifícios são 0,0457; 0,0508 e 0,0710 cm e a combinação entre o tamanho do orifício selecionado e a vazão do aerossol estabelecida dentro do SMPS determina o diâmetro de corte (d_c) das partículas no impactador.

Dentre os parâmetros operacionais pré-estabelecidos no SMPS para análise do aerossol o *scan up* que se refere ao tempo em que as partículas são classificadas, em função da voltagem no DMA, e contadas no UCPC. Durante o tempo de escaneamento, a voltagem no DMA aumenta exponencialmente de forma a selecionar as faixas de tamanhos das partículas que serão medidas, em termos de concentração, no UCPC, sendo que quanto maior essa voltagem maior o diâmetro das partículas classificadas. O *retrace* é o período requerido para que a voltagem retorne ao seu valor inicial, possibilitando, então, o início de um novo escaneamento. Adicionalmente, ainda pode ser estabelecido o tempo de espera entre um escaneamento e outro (*break*) e a ocorrência de escaneamentos múltiplos para uma mesma medida.

A seleção adequada destes parâmetros é determinante para um bom desempenho do equipamento ao analisar o aerossol e possibilita uma medida mais adequada das características do aerossol em questão. Na Tabela 4.2 encontram-se os parâmetros pré-determinados para os dois atomizadores utilizados.

Tabela 4.2 – Parâmetros de Operação Utilizados

Parâmetro	Gerador DEQ-UFSCar	Inalador Comercial	Unidade
Vazão do ar de diluição	14	3,0	L/min
Vazão do aerossol amostrado	1,4	0,3	L/min
Impactador	0,071	0,0457	cm
DMA	Long	Long	-
Tempo de <i>scan up</i>	300	300	s
Tempo de <i>retrace</i>	15	15	s

4.3. Distribuição de tamanho de gotas

4.3.1. Analisador de gotas

A distribuição de tamanho de gotas foi obtida utilizando-se o equipamento comercial Malvern Spraytec, disponível no laboratório de Controle Ambiental do DEQ/UFSCar.

O Malvern Spraytec é um instrumento que tem como princípio de funcionamento a difração de raio laser. Dentre os motivos da escolha desse equipamento como instrumento de medida estão a sua eficiência já comprovada por autores como Azzopardi *et al.* (1979), Gonçalves (2000) e outros, em medidas de distribuição de tamanho de gotas; bem como a sua disponibilidade no Departamento de Engenharia Química da UFSCar.

O Malvern obtém a distribuição de tamanho das gotas através da difração de raios laser. Ao incidir sobre uma gota, acontecem três fenômenos com o raio de luz, uma parte da energia luminosa é absorvida, outra parte refletida, e ainda outra parte difratada. O ângulo de difração depende, entre outras coisas, do tamanho da gota, sendo inversamente proporcional ao tamanho da mesma. Dessa forma, através da análise dos ângulos de difração de uma luz incidindo sobre um spray pode-se obter a distribuição de tamanho das gotas presentes no spray.

Para criar e analisar a difração ocorrida no momento de incidência do raio sobre a gota, o Malvern utiliza um sistema originalmente desenvolvido por Swithenbank *et al.* (1976). O esquema da unidade experimental para coleta de dados de gota é ilustrado pela Figura 4.15. Um gerador Helio-Neon de 3 mW de potência gera luz laser de comprimento de onda de 632,8 nm. Esse feixe de luz é expandido por uma lente até o diâmetro de 9 ou 18 mm, dependendo da lente de expansão utilizada e então passa pelo spray. Ao incidir sob spray uma

parte da energia luminosa é difratada com ângulos variados, dependendo da distribuição do tamanho das gotas no spray.

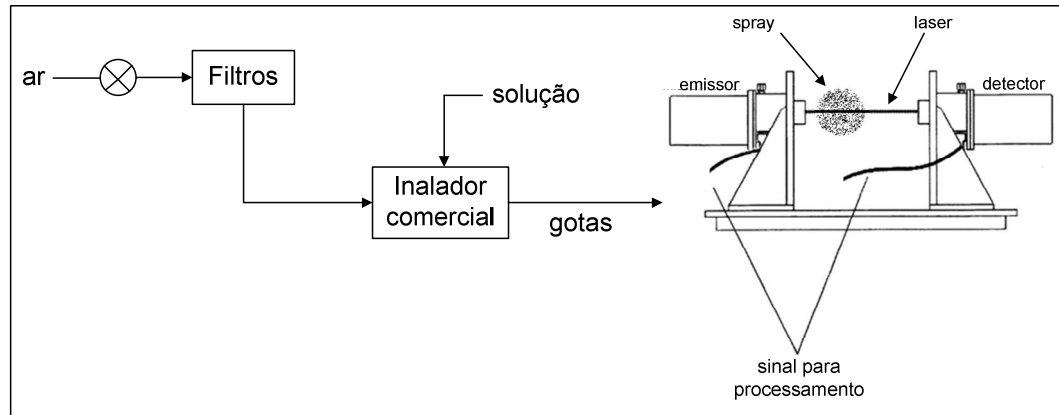


Figura 4.15 – Esquema da unidade experimental para medida de gotas.

Imediatamente, a luz passa por uma lente de Fourier, que tem a propriedade de fazer com que raios incidentes com um mesmo ângulo, sejam direcionados para um mesmo ponto sobre o plano focal da lente. Portanto, em uma nuvem de gotas, se várias gotas de mesmo tamanho difratam a luz com o mesmo ângulo, os diversos raios difratados convergem para um mesmo ponto, independentemente da posição de cada uma. Conhecendo-se a posição deste ponto de convergência, consegue-se determinar o ângulo de difração, e com isso o tamanho das gotas que deram origem a tal difração.

O Malvern vem acompanhado de 4 lentes receptoras com distâncias focais diferentes. Os diâmetros que podem ser medidos dependem, entre outras coisas, da distância focal da lente. Após alguns testes preliminares, estabelecemos que a lente de 100 mm seria adequada para cobrir a faixa de diâmetros presentes no spray gerado pelo inalador. Portanto as medidas foram feitas utilizando essa lente de 100 mm que cobre uma faixa de 1,9 a 188 μm .

O Malvern possui um detector posicionado sobre o plano focal da lente, tal detector é formado por um conjunto de 31 semi-anéis concêntricos, feitos de material foto-sensível. Em virtude de ser um material foto-sensível, a energia luminosa que atinge cada semi-anel gera uma corrente cuja intensidade é proporcional a intensidade do sinal luminoso. A corrente produzida em cada anel forma um sinal analógico, que é convertido em sinal digital antes de ser enviado para o computador. O fabricante do equipamento fornece um programa de computador que utiliza as equações desenvolvidas por Swithenbank *et al.* (1976), baseadas na teoria de difração de Fraunhofer, para converter os sinais originários dos anéis do detector em uma distribuição de tamanhos de gotas, em termos de volume ou número. A quantidade e

as dimensões dos anéis possibilitam que a distribuição de tamanho das gotas seja dada em 32 intervalos igualmente espaçados em uma escala logarítmica. A informação é exibida na tela do computador através de histogramas, gráficos cumulativos ou tabelas. O programa também permite que sejam coletados dados como concentração de gotas no volume amostrado e cálculo de diâmetros médios representativos.

4.3.2. Condições experimentais para coleta dos dados de gotas

Geralmente, eram realizados os seguintes procedimentos antes da realização dos testes para medição do tamanho de gotas: alinhamento do laser com os anéis; medida da luminosidade; medida da interferência de ambiente e eliminação do ruído elétrico.

Na Figura 4.16 podemos observar como o inalador foi disposto para coleta da distribuição de tamanho de gotas pelo Malvern Spraytec. As medidas foram feitas em ambiente aberto havendo um controle de umidade, sendo esta mantida entre 70 e 80%. Quando não era possível obter naturalmente a umidade do ar desejada, situação observada nos dias mais secos, fazia-se uso de um umidificador de ar da marca Soniclear Waterclear Plus 2001 para que se garantisse esse valor.

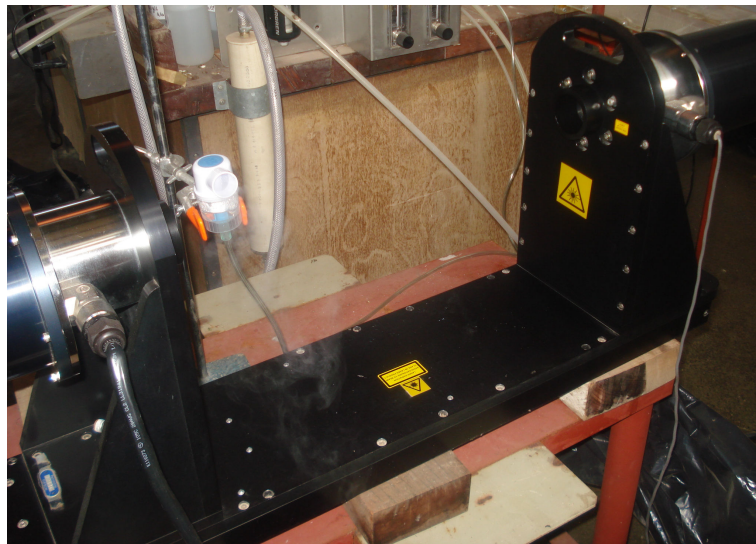


Figura 4.16 - Foto do equipamento Malvern Spraytec posicionado para coleta de dados de gotas geradas pelo inalador.

O inalador foi posicionado de forma que o laser passasse a 2 cm da saída do gerador de nanopartículas. Essa distância foi adotada com base em testes preliminares. Quando feitas a distâncias maiores havia secagem das gotas menores e para se evitar a ocorrência de dados equivocados optou-se por essa posição. Foram feitas medidas de tamanho de gota à 1 e 4

centímetros de distância do bocal do inalador, tais resultados encontram-se no Apêndice C deste trabalho. O laser passava por uma região mediana do spray, para que se atingisse uma localização de maior concentração de gotas na nuvem. Condições como vazão de ar e solução foram idênticas àquelas adotadas na geração das partículas, tentando assim reproduzir ao máximo os dois procedimentos experimentais.

4.4. Condições Experimentais

Os testes para medição do tamanho das nanopartículas geradas no processo de atomização e da distribuição de tamanho de gotas foram realizados utilizando o cloreto de sódio (NaCl) como soluto. Os testes foram realizados variando as concentrações de NaCl, o qual era puro, da marca *Synth*, e apresentava densidade igual a 2,165 g/cm³.

As soluções aquosas de cloreto de sódio foram preparadas utilizando-se água ultrapura como solvente. A utilização de água ultrapura foi imprescindível para garantir uma maior pureza da amostra. Para tanto, empregou-se o *Simplicity Ultrapure Water System*, da Millipore, que consiste em um purificador de água capaz de remover contaminantes remanescentes por meio da filtração por resinas de troca iônica.

Nos testes com o atomizador construído no DEQ-UFSCar as concentrações foram as seguintes: 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0 e 50,0 g/L. Já para o nebulizador comercial as concentrações estudadas foram iguais a: 0,01; 0,05; 0,1; 0,5 e 2,0 g/L. A determinação das propriedades físicas das soluções foram feitas para as concentrações compreendidas entre 0,01 e 50 g/L, os mesmos valores adotados para o atomizador construído no DEQ-UFSCar. Os testes para obtenção da distribuição de tamanho de gotas e partículas foram realizados em tréplica para garantir a reprodutibilidade dos resultados amostrados.

4.5. Obtenção de imagem das partículas

A deposição das partículas para realização das imagens foi feita utilizando-se uma técnica inédita nesse grupo de pesquisa. Até o presente trabalho a deposição de partículas era realizada por meio de um capilar, utilizando um sistema de jato, com vazão de saída do gerador controlada, a fim de evitar a obstrução da grade de cobre, onde a partícula deve ser depositada. Essa técnica era pouco eficiente, pois além de demandar bastante tempo na deposição, ao realizar as imagens não era verificada grande quantidade de partículas depositadas nas grades, conferindo, no caso, apenas partículas isoladas. Esse fato foi

observado no trabalho de Feitosa (2009) e devido à necessidade de se aprimorar a técnica de deposição buscou-se novas alternativas.

A deposição de partículas foi realizada através de um precipitador eletrostático. O precipitador eletrostático é utilizado principalmente no controle da poluição atmosférica, mas também pode ser empregado na recuperação de material particulado de alto valor agregado. É um equipamento que apresenta alta eficiência de remoção, mesmo para partícula mais finas, além de possuir baixa perda de carga.

O princípio de funcionamento do precipitador eletrostático consiste no fornecimento de carga elétrica às partículas, através da ionização do gás pelo efeito corona e posterior migração destas, causada por um alto campo elétrico, em direção às placas aterradas (Falaguasta, 2005)

O precipitador utilizado foi do tipo placa-fio. Essa configuração é caracterizada por um conjunto de placas coletoras aterradas, que possuem entre si uma fileira de fios posicionados verticalmente, funcionando como eletrodos de descarga.

O precipitador foi disposto de forma que suas placas de cobre ficassem na horizontal para que as grades de cobre, ou *grides*, onde as partículas devem ser depositadas pudessem ser posicionados para coleta. Buscou-se posicionar os grades em uma região do precipitador onde houvesse a maior deposição de partículas. De acordo com o trabalho de Cerda (2004), uma alta eficiência de coleta do precipitador é obtida logo na entrada do duto de coleta, entre a primeira e a segunda fila. Optou-se pela primeira fila, ou seja, entre o primeiro e o segundo fio. Foi aplicado um potencial elétrico de 8 kV e a velocidade do aerossol de partículas foi de 1 cm/s. Esse dois parâmetros foram escolhidos baseados em teste preliminares. Os testes preliminares, mostraram que se fosse aplicada uma velocidade de filtração maior, a grade onde a partícula deveria ser depositava se movia dentro do precipitador.

As imagens das nanopartículas foram feitas pelo Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET – TECNAI de 200 kV). A solução de NaCl utilizada para a geração de partículas apresentava uma concentração de soluto equivalente a 1,0 g/L. As análises em MET foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Avaliação da distribuição de partículas nanométricas obtida pelo gerador projetado no DEQ-UFSCar.

A distribuição de tamanho e concentração total das nanopartículas geradas com o atomizador construído no DEQ-UFSCar foi obtida para soluções de NaCl compreendidas em uma faixa de concentração entre 0,01 e 50 g/L.

As curvas de distribuição são mostradas na Figura 5.1 (a) e (b), em porcentagem e em partículas por unidade de volume, respectivamente. Os dados referentes à distribuição de partículas obtidas a partir do gerador projetado no DEQ-UFSCar encontram-se no Apêndice A.

Pode ser observado que o diâmetro médio das partículas aumenta à medida que a solução se torna mais concentrada, o que confirma a possibilidade de se controlar o tamanho das partículas por essa técnica de geração.

Na Figura 5.1 pode-se verificar que as curvas adotaram um comportamento típico da distribuição gaussiana. A faixa de diâmetros das nanopartículas geradas ficou entre 6 e 240 nm, sendo que as maiores concentrações de NaCl abrangem um maior número de diâmetros dentro dessa faixa. É possível observar através da Figura 5.1 (a) um aumento da amplitude da curva à medida que a solução apresentou maior concentração de sal.

Na Figura 5.2 é apresentada a média geométrica para cada concentração de NaCl estudada e na Figura 5.3 o desvio padrão geométrico para essas mesmas concentrações. Optou-se pela média geométrica e desvio padrão geométrico, pois ambos são parâmetros ligados ao modelo lognormal, que é aquele que melhor reproduz os pontos obtidos experimentalmente. Através da Figura 5.2 pode-se verificar que quanto maior era a concentração de sal na solução, maiores eram as médias geométricas das partículas, uma vez que se encontrava maior quantidade de soluto na gota que evaporava. Tal comportamento é previsto pela Equação 3.4, sendo o diâmetro da partícula diretamente proporcional à concentração da solução atomizada. No entanto, é importante ressaltar que a Equação 3.4 assume que cada gota gera uma única partícula, comportamento que será investigado no presente trabalho.

Para soluções com baixas concentrações de sal, o desvio padrão geométrico apresentou valores discretamente menores que aqueles obtidos para soluções mais

concentradas. Isto pode ser um indício que justifique a instabilidade na geração de partículas pela atomização quando se aumenta a concentração de tais soluções, o mesmo comportamento foi observado no trabalho de Feitosa (2009).

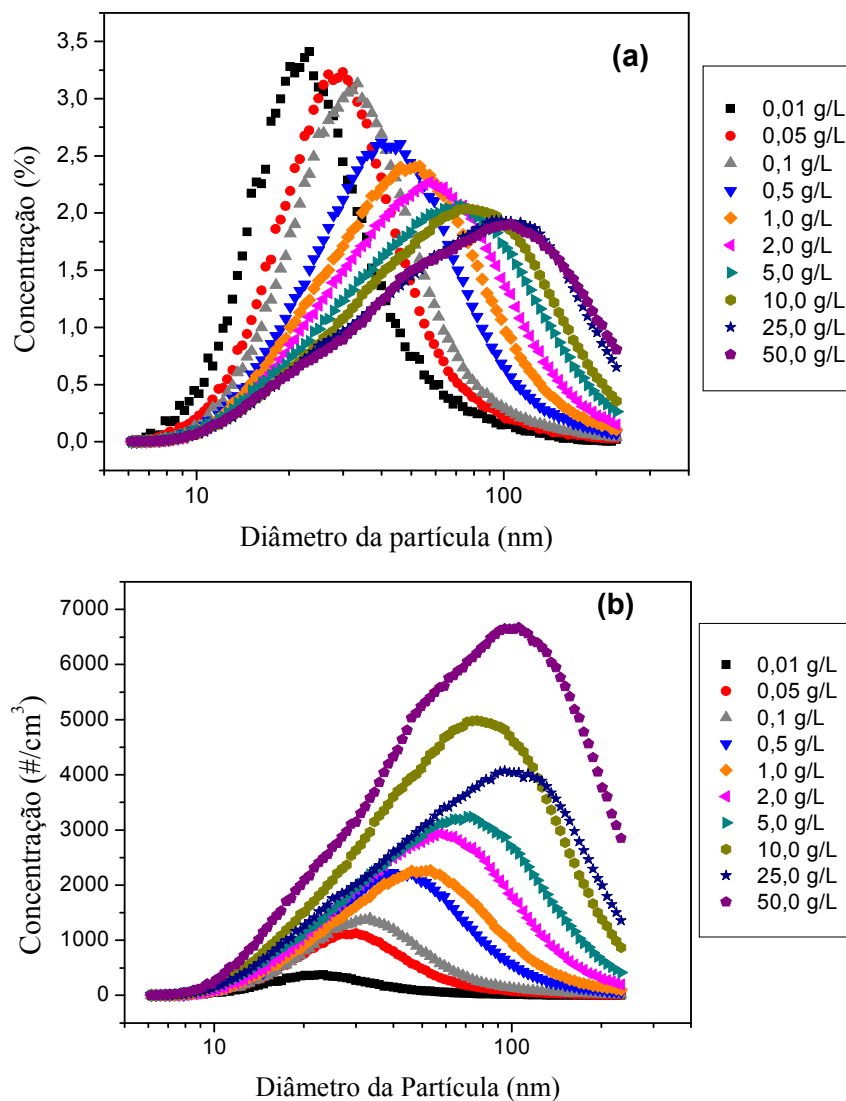


Figura 5.1 – Distribuição de tamanhos de partículas para diferentes concentrações de solução de NaCl – atomizador do DEQ-UFSCar. (a) Concentração de partículas em % (b) Concentração de partículas em #/cm³.

O número total de partículas geradas por unidade de volume de gás em função da concentração de sal na solução é apresentado na Figura 5.4. Dentro da faixa de concentrações salinas avaliadas a concentração total de partículas geradas do processo de atomização variou de $1,2 \times 10^4$ a $3,5 \times 10^5$ partículas/cm³. Nota-se um aumento drástico no número de partículas, quase 30 vezes, com incrementos na concentração de cloreto de sódio.

Deve ser ressaltado que o volume de solução atomizada é mantido constante em todos os experimentos. Segundo estudos realizados por Okuyama e Lenggoro (2003), Tsai *et al.* (2004) e Song *et al.* (2009), que estudaram a formação de nanopartículas utilizando spray pirólise, o conceito básico deste processo assume que uma gota forme uma única partícula como produto. Desta forma, o aumento da concentração das partículas com o aumento da concentração de NaCl em solução aquosa mostrou-se um fator inesperado.

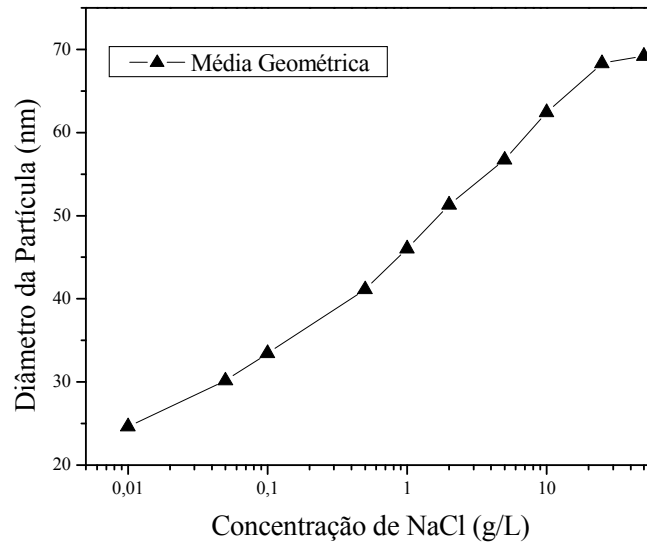


Figura 5.2 – Comportamento da média geométrica como função da concentração do sal na solução.

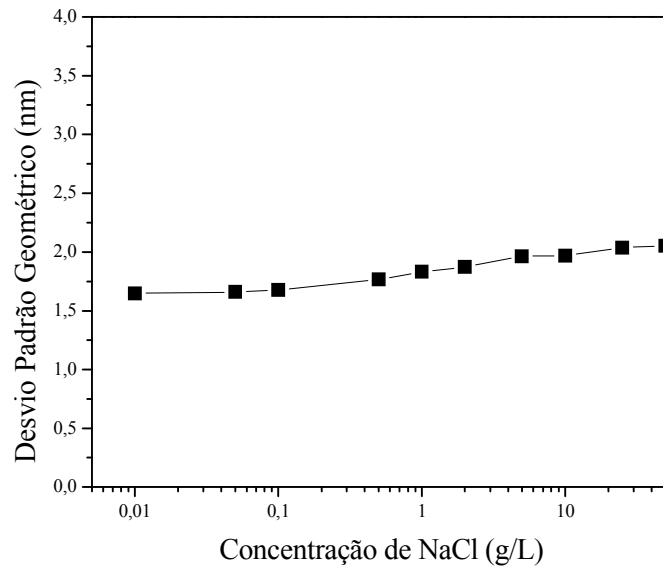


Figura 5.3 – Comportamento do desvio padrão geométrico como função da concentração do sal na solução.

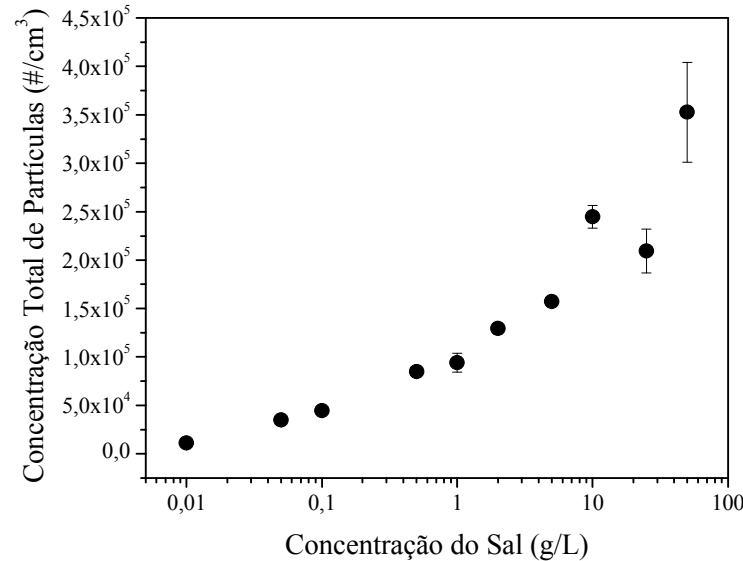


Figura 5.4 – Concentração total de nanopartículas no aerosol, como função da concentração de sal na solução.

O aumento do número de partículas poderia ser explicado se um ou mais dos fenômenos listados a seguir ocorressem; (a) o número de gotas formadas durante a atomização aumentasse à medida que a concentração de NaCl na solução crescesse; (b) o número de partículas originárias de uma única gota aumentasse com o aumento da concentração de sal na gota; e (c) as perdas de partículas para as paredes durante o processo de secagem fossem maiores para menores partículas.

Constatado o aumento do número de partículas buscou-se como um primeiro passo, investigar as propriedades físicas da solução, a fim de observar se propriedades como densidade, viscosidade e tensão superficial seriam sensíveis as mudanças nas concentrações de NaCl. O passo subsequente foi uma investigação no processo de atomização propriamente dito, através da determinação da distribuição de tamanho de gotas formadas na atomização. Os demais caminhos tomados na condução da pesquisa serão justificados ao longo do texto.

5.2. Caracterização Física das Soluções Salinas.

Dentre as possibilidades levantadas para o aumento do número de partículas, uma delas seria que o número ou mesmo tamanho das gotas formadas durante a atomização, aumentasse com o aumento da concentração salina. De acordo com Lavernia e Wu (1996) as seguintes propriedades físicas da solução: densidade, viscosidade e tensão superficial estão

entre as variáveis do processo de atomização, interferindo no mecanismo de ruptura do líquido e formação das gotas. O aumento na concentração de sal faz com que as propriedades físicas supracitadas se modifiquem. Para avaliar a possível influência de tais propriedades no processo de atomização em questão, foram feitas medidas de densidade; viscosidade e tensão superficial para as diferentes soluções investigadas. As Figura 5.5 a 5.7 mostram a variação das propriedades físicas da solução em função da concentração de NaCl dissolvido. Os dados referentes às medidas de propriedades físicas da solução encontram-se no Apêndice B.

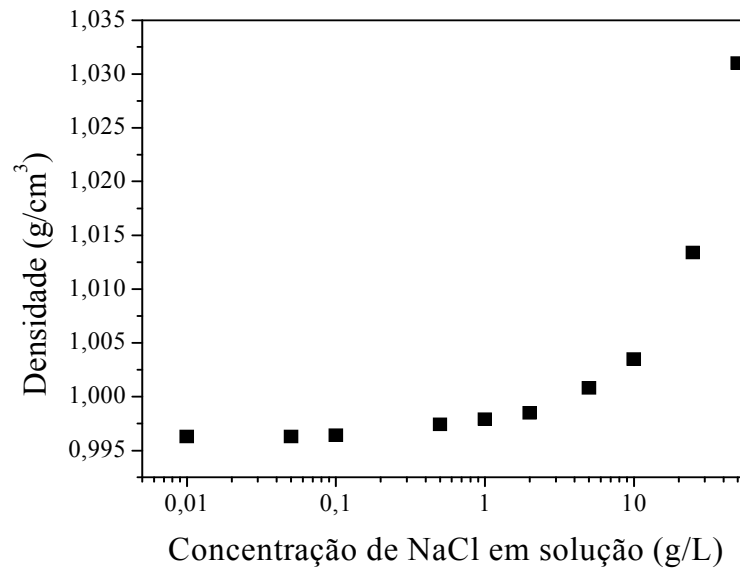


Figura 5.5 - Densidade como função da concentração da solução.

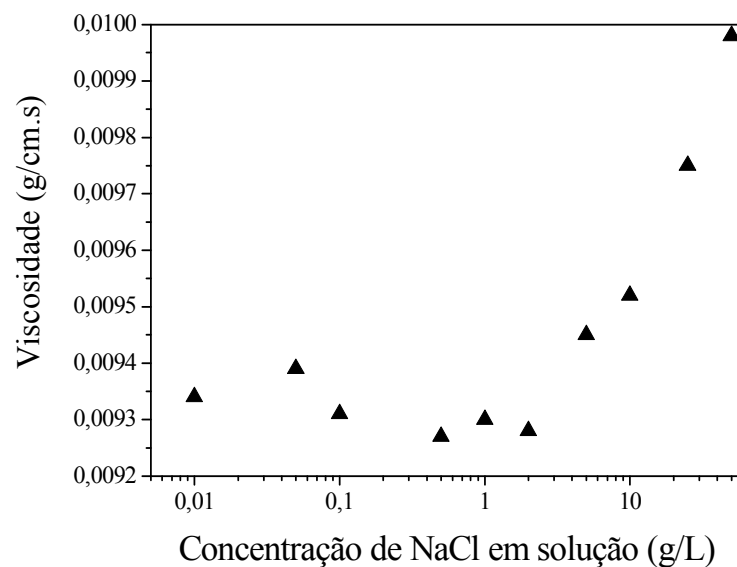


Figura 5.6 - Viscosidade como função da concentração da solução.

Observa-se um ligeiro aumento na densidade, viscosidade e tensão superficial com o aumento da concentração da solução salina como pode ser observado nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7. Este aumento, embora consistente, foi pequeno: máximo de 3,5% para a densidade, 6,8% para a viscosidade e 2,8% para a tensão superficial. Lorenzetto e Lefebvre (1977) observaram que variações de densidade entre 0,8 e 2,0 g/cm³ tem pouca influência no diâmetro médio das gotas. Os resultados obtidos por Beck *et al.* (*apud* Lefebvre, 1989) mostram que um aumento de treze vezes na viscosidade ocasiona um aumento de apenas 6% no diâmetro médio de Sauter. Yamada *et al.* (1997) ao trabalhar com cloretos também observou um aumento da tensão superficial com o aumento da concentração de sal da solução. No entanto, de acordo com Li *et al.* (2009) variações de tensão superficial entre 60 - 70 dinas/cm não são suficientes para ocasionar mudanças no processo de geração de gotas, no que diz respeito ao tamanho.

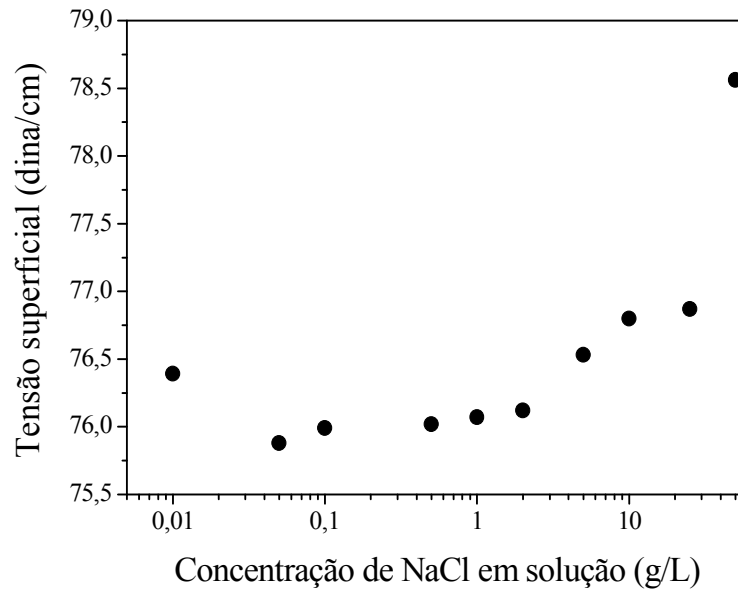


Figura 5.7 - Tensão Superficial como função da concentração da solução.

Foram determinados os números adimensionais de Weber (Equação 3.1) e Ohnesorge (Equação 3.2) para as soluções de diferentes concentrações de NaCl. Os cálculos foram realizados para o processo de atomização observado no gerador construído no DEQ-UFSCar, de acordo com as condições de operação utilizadas nesse atomizador. O cálculo desses números fez-se importante nesse momento, pois eles estão diretamente relacionados às propriedades do líquido e portanto ao processo de geração de gotas. Portanto eles fornecem características do processo de atomização em questão. A Figura 5.8 ilustra os valores dos adimensionais em função da concentração salina da solução.

A Figura 5.8 (a) mostra que foram obtidos altos valores de Weber, de acordo com a classificação proposta por Guildenbecher *et al.* (2009). Esse modo de fragmentação se enquadra no modo que os autores classificam como catastrófico. Altos valores de Weber indicam que a atomização ocorre no momento em que o líquido e o gás entram em contato e que as gotas formadas apresentam diâmetros bem menores que o orifício pelo qual o líquido emergiu. Geralmente, os autores não entram em muitos detalhes quanto a esse modo de rompimento do líquido por ser ele caótico e envolver velocidades relativas altas. Por outro lado, os valores de We apresentados na Figura 5.8 (a) mostram que há uma leve diminuição dos valores desse adimensional a medida que a solução torna-se mais concentrada.

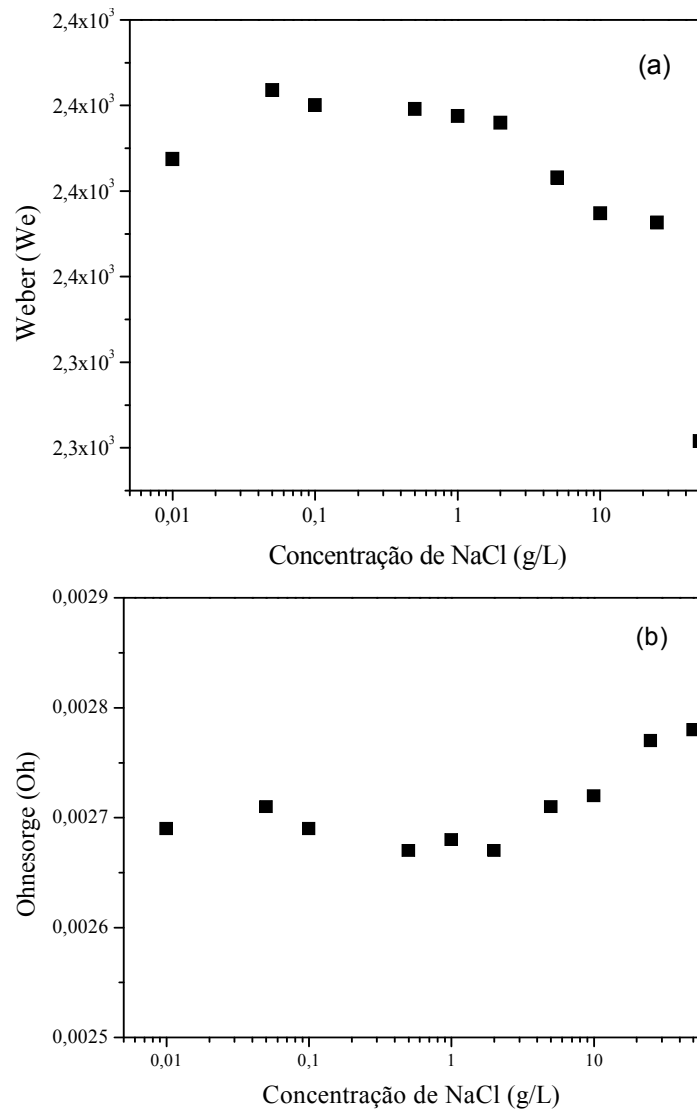


Figura 5.8 – Adimensionais em função da concentração de NaCl da solução: (a) Weber e (b) Ohnesorge.

Uma diminuição dos valores de We indica maior dificuldade na formação da gota, o que concorda com o aumento dos valores de tensão superficial. No entanto essas variações são sutis, a máxima foi cerca de 3,5%, o que nos leva a crer que o processo de atomização sofreu pouca influência das propriedades do líquido. Concordando com os resultados para We , o adimensional Ohnesorge (Oh) tem seus valores acrescidos o que indica também uma maior dificuldades no processo de atomização, tal fato pode ser observado na Figura 5.8 (b). Os Valores de Oh variaram muito pouco, a variação máxima observada foi de 4%, o que é condizente com os resultados observados para as propriedades físicas do líquido.

Através da investigação das propriedades físicas da solução não foi possível concluir algo a respeito do processo de geração de gotas, apenas tivemos um indicativo de que densidade, viscosidade e tensão superficial não sofreram variações consideráveis quando alteramos a concentração da solução salina. Portanto, é muito provável que o processo de atomização não mude significativamente. No entanto, a distribuição de tamanho de gotas foi investigada e será apresentada no decorrer da leitura.

5.3. Estimativa do tamanho das gotas geradas pelo atomizador projetado no DEQ-UFSCar.

Dentre os parâmetros importantes no entendimento do processo de geração das partículas, a distribuição de tamanho de gotas tem grande relevância. A fim de investigar esse parâmetro surgiu a necessidade de medir a distribuição de tamanho das gotas geradas pelo atomizador construído no DEQ-UFSCar. Para isso foi utilizado o medidor de gotas Spraytec da Malvern. O atomizador foi posicionado de forma que o feixe de laser passasse bem próximo a saída das gotas no atomizador. Este ponto seria o ideal para a realização das medidas de distribuição de tamanhos das gotas por representar as gotas que realmente atuariam como geradoras de partículas. Infelizmente, não foi possível medir a distribuição de tamanhos de gotas geradas por este atomizador. Tal fato pode ser justificado pela baixa concentração e tamanho das gotas, sendo as mesmas inferiores ao limite mínimo exigido pelo medidor de gotas utilizado.

Como não foi possível realizar as medidas dos diâmetros das gotas buscou-se utilizar uma correlação que estimasse este tamanho. Utilizou-se a equação proposta por Nukiyama e Tanasawa (Equação 3.3) para estimar a dependência entre os tamanhos das gotas e as propriedades físicas das soluções. As propriedades físicas da solução foram usadas para estimar os diâmetros das gotas como uma função da concentração de sal na solução, e os

resultados podem ser observados na Figura 5.9. Pode-se verificar que variações nas propriedades do líquido afetaram muito pouco o diâmetro estimado da gota, apenas um pequeno decréscimo de menos de 1% foi observado. Este pequeno decréscimo resultaria em um aumento de aproximadamente 0,3% em número de partículas se cada gota seca se transformasse em uma partícula. Porém, isso não é o que mostra o número de partículas na Figura 5.4, já que a variação no número total de partículas secas aumenta aproximadamente 30 vezes com a concentração da solução.

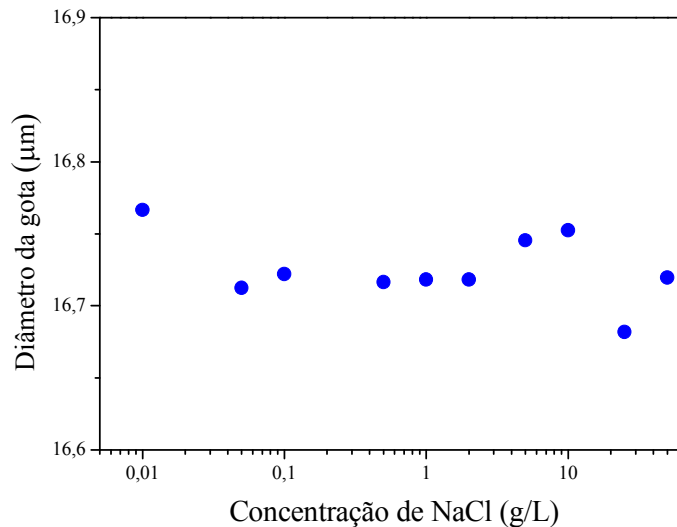


Figure 5.9 – Diâmetro de gota estimado pela Equação de Nukiyama e Tanasawa como função da concentração de sal na solução.

Pode-se concluir parcialmente, já que não foi possível ter acesso a distribuição de tamanho de gotas, que os resultados estimados pela correlação de Nukiyama e Tanasawa mostram baixa possibilidade de que o aumento do número de partículas sólidas geradas, seja devido às diferenças nas propriedades físicas da solução promovidas pelo aumento de sal. A correlação utilizada para estimar os diâmetros das gotas corrobora enfatizando a pouca influência das propriedades físicas nesses diâmetros.

O aumento do número de partícula, pode portanto estar relacionado a um fenômeno que ocorra depois da formação da gota, como por exemplo durante a secagem das gotas e transporte. É possível que cada gota, durante a secagem, gere várias partículas e esse número de partículas cresça com o aumento da concentração de sal na gota.

Em virtude da impossibilidade de se medir as gotas geradas pelo atomizador em questão, buscou-se uma alternativa que possibilitasse tanto a medida de distribuição de tamanho de gotas quanto da distribuição das nanopartículas. Para isso, utilizou-se um inalador

comercial para realizar a atomização das soluções. Esse tipo de nebulizador tem a capacidade de gerar gotas pequenas, na faixa entre 0 e 5 μm , em concentração suficiente para serem detectadas pelo analisador de gotas.

5.4. Distribuição de tamanho de gotas geradas pelo Inalador Comercial

A Figura 5.10 (a) a (e) mostra os histogramas de distribuição de tamanho de gotas para as concentrações 0,01 a 2,0 g/L. Foram medidas as distribuições para concentrações até 50,0 g/L. No entanto, como trabalhou-se com a geração de partículas até a concentração 2,0 g/L nesse tipo de gerador, optou-se por apresentar a distribuição de tamanho de gotas até essa concentração também. Os dados referentes as medidas de tamanho de gotas encontram-se no Apêndice C.

As propriedades físicas da solução mostraram-se pouco sensíveis a mudanças na concentração da solução, tais constatações foram corroboradas por medidas experimentais do tamanho de gotas medidas na saída do inalador. Os histogramas obtidos foram muito semelhantes para todas as concentrações, como pode ser observado na Figura 5.10. Pode-se verificar que a distribuição de tamanhos de gotas gerados pelo nebulizador mostrou-se bastante estreita, apresentando uma grande quantidade de gotas na faixa de diâmetros contida entre 4 e 5 μm .

De acordo com Dailey *et al.* (2003) os valores de diâmetros de gota foram coerentes para esse tipo de gerador, já que em inaladores domésticos busca-se gerar gotas menores, para que as mesmas atinjam regiões mais profundas do sistema respiratório. Avaliando as medidas experimentais realizadas constatou-se que o aumento da concentração de sal não apresentou nenhum tipo de tendência ou variação significativa na distribuição de tamanho de gotas.

No caso de estudo de tamanho de gotas o diâmetro mais comumente utilizado é o diâmetro médio de Sauter (D_{32}). A Figura 5.11 apresenta os valores dos diâmetros de Sauter em função da concentração salina da solução. Observou-se neste estudo que este diâmetro apresentou um valor médio de 5,36 μm , sem tendência de variações nas concentrações em estudo. Os valores dos diâmetros confirmam a não variação da distribuição de tamanhos de gotas com o aumento da concentração de sal, já que, para as diferentes concentrações estudadas os valores dos diâmetros ficaram bastante próximos. Apesar da evaporação do solvente ser muito rápida para gotas dessa ordem de tamanho, e ser dependente da concentração de sal, os dados mostram que ela não diferiu significativamente quando variamos

a concentração da solução salina. Isto pode ser confirmando analisando os diâmetros medidos, principalmente para a maior concentração de soluto em solução.

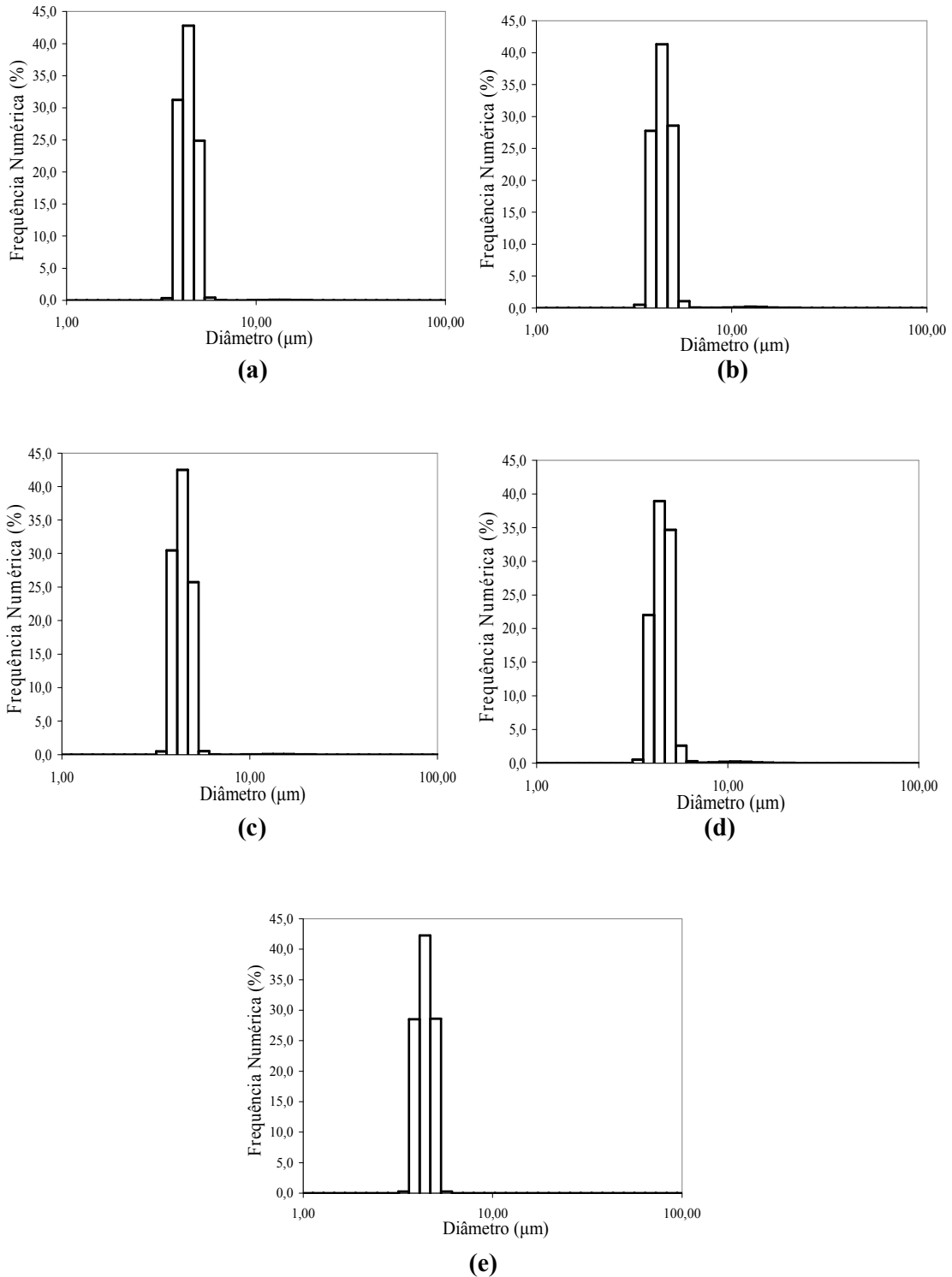


Figura 5.10 - Histogramas da distribuição de tamanho de gotas para a concentrações de NaCl: (a) 0,01 g/L; (b) 0,05 g/L; (c) 0,1 g/L; (d) 0,5 g/L e (e) 2,0 g/L.

Com o aumento da concentração de sal, diminui-se o efeito da evaporação do solvente. Esse efeito seria mais acentuado para a concentração igual a 2 g/L de NaCl. No entanto, o que se pode notar é que tanto a solução mais concentrada, quanto a que continha menos sal apresentaram diâmetros de gota muito próximos.

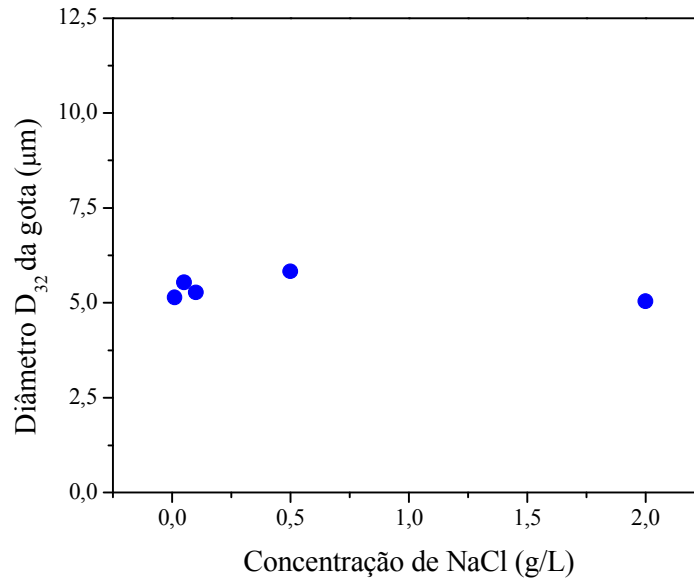


Figura 5.11 - Diâmetro da gota D_{32} em função da concentração de NaCl.

A Figura 5.12 mostra o número de gotas geradas em função da concentração de sal na solução.

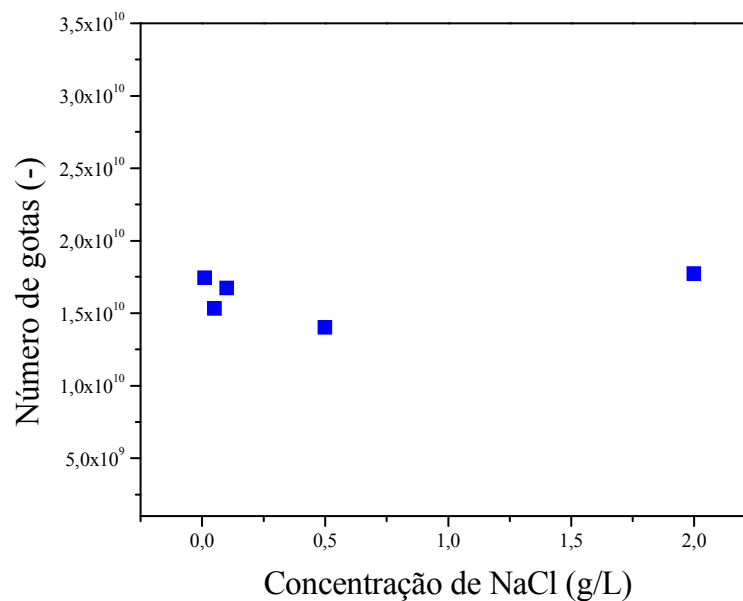


Figura 5.12 - Número de gotas em função da concentração de NaCl.

Apesar do equipamento Spraytec da Malvern não fornecer o número de gotas, foi possível estimá-lo sabendo-se a vazão de solução, o tempo de operação e usando o diâmetro médio da gota medido experimentalmente. O observado foi que o número de gotas não apresentou uma tendência. Caso o aumento do número de partículas estivesse relacionado ao estágio de geração de gotas, seria esperado que esse número crescesse, ou que o diâmetro das gotas sofresse um incremento à medida que a solução de NaCl se tornasse mais concentrada. Entretanto, nenhuma das duas mudanças foi notada.

As evidências apresentadas até este momento descartam a hipótese de que o aumento do número de partículas seja devido à mudança nas propriedades físicas das soluções e que essas mudanças afetariam o número ou tamanho de gotas formadas durante a atomização.

5.5. Avaliação da distribuição de partículas nanométricas obtida pelo Inalador Comercial.

O inalador comercial utilizado gerou gotas que puderam ser medidas, portanto, suprimindo o problema que o outro gerador apresentou por gerar gotas de diâmetro abaixo do limite de detecção do Spraytec. De acordo com as condições pré-estabelecidas e descritas anteriormente, o aerossol de nanopartículas foi gerado pelo inalador comercial para diferentes concentrações de NaCl. Tais testes foram realizados a princípio, com o intuito de confirmar a geração de nanopartículas utilizando-se esse inalador e também para avaliar se o diâmetro e número das partículas aumentavam com a concentração de sal, assim como o ocorrido com o atomizador do DEQ-UFSCar. Os resultados de distribuição de tamanhos e concentração de partículas em porcentagem e em partículas por unidade de volume encontram-se na Figura 5.13 (a) e (b), bem como no Apêndice D. Como pode ser visto na Figura 5.13 o nebulizador mostrou-se apto para geração de nanopartículas, sendo as partículas geradas dentro da faixa de 15 a 450 nm. De forma geral, o inalador comercial apresentou um comportamento de geração de partículas muito parecido com o obtido pelo atomizador construído no DEQ-UFSCar. Sendo portanto, apto tanto para as medidas de distribuição de partículas quanto de gotas. Pode-se observar que o diâmetro médio das partículas aumentou com incrementos na concentração de sal. O aumento do diâmetro médio das partículas no aerossol está claramente ligado ao fato de que gotas mais concentradas resultam, na secagem, em partículas maiores pelo simples fato de conterem maior massa de sal. O aumento da amplitude das curvas à

medida que aumentou-se a concentração da solução não foi tão acentuado quanto o observado no gerador construído nas dependências do DEQ-UFSCar.

A Figura 5.14 apresenta a concentração total de partículas por unidade de volume para as diferentes concentrações de sal estudadas. Nota-se que o número total de partículas aumentou e deve-se ressaltar que o aumento numérico foi expressivo: o número de partículas da solução mais diluída é aproximadamente 7 vezes menor que o da mais concentrada. Esta segunda observação tem implicações menos óbvias, que aquela sobre o aumento do diâmetro médio da partícula, assim como observado no gerador construído no DEQ-UFSCar. Independente do atomizador utilizado, eles apresentaram um aumento do número de partículas à medida em que se aumentou a concentração de sal.

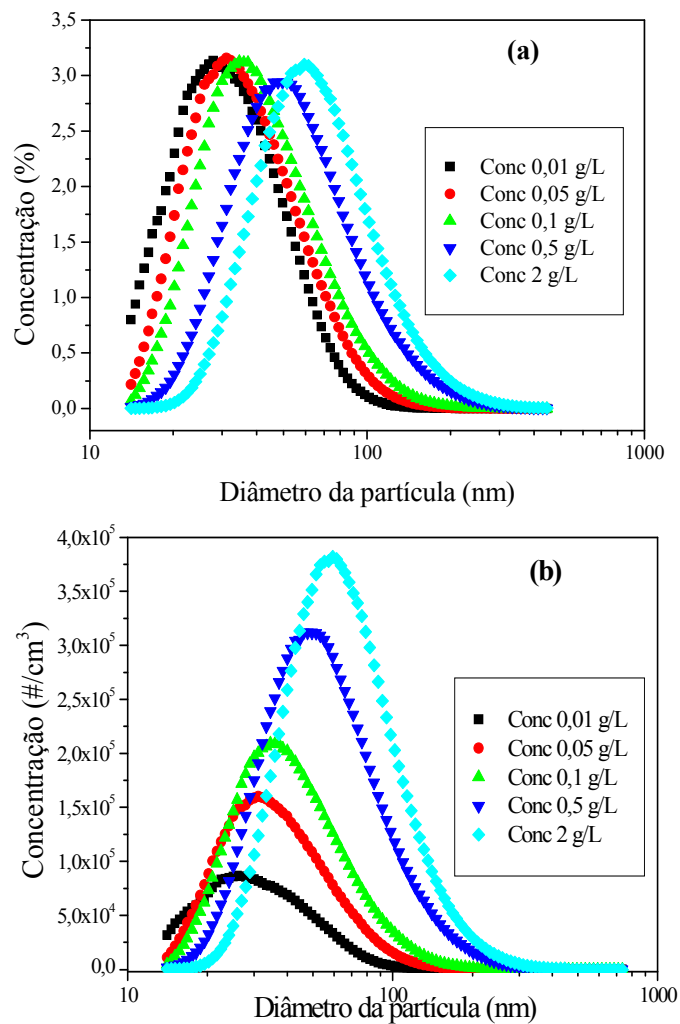


Figura 5.13 – Distribuição de tamanhos de partículas para diferentes concentrações de solução de NaCl – Inalador. (a) Concentração de partículas em % (b) Concentração de partículas em #/cm³.

Como já foram investigadas as variações do processo de geração de gotas, tamanho e número, quando altera-se a concentração de NaCl na solução, é possível que o aumento no número de partículas ocorra após a formação da gota, durante o processo de secagem e transporte do aerossol. As possibilidades consideradas são de que durante a secagem das gotas o soluto não se concentre na formação de uma única partícula, mas que vários núcleos se formem. Quanto ao transporte, uma possibilidade é que ocorram quebras de partículas e por isso o seu número aumente a medida que a solução torna-se mais concentrada. No entanto, desde já destacamos que hipótese de quebra é pouco provável, uma vez que estamos nos referindo a nanopartículas, e as mesmas tendem a seguir o fluxo do gás dificilmente se chocando umas com as outras ou contra as paredes e dutos. Parte dos pontos levantados serão investigados no presente trabalho e outros em trabalhos futuros.

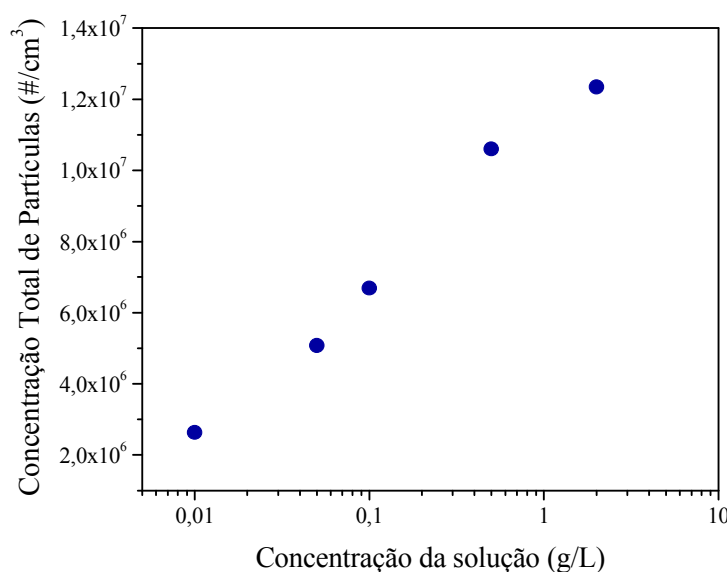


Figura 5.14 – Concentração total de nanopartículas no aerossol em função da concentração de sal na solução (nebulizador).

5.6. Relação entre os dados de geração de partículas e gotas obtidos através do Inalador Comercial.

A fim de se investigar o processo de geração das partículas, já descartada a possibilidade de que o aumento do número de partículas seja devido a um aumento do número de gotas, toma-se como ponto de partida a Equação 3.4, que foi obtida a partir da consideração de que cada gota gerada resulta em uma única partícula.

A Figura 5.15 (a) a (e) compara a distribuição do tamanho de partículas medida no SMPS com aquela obtida pela Equação 3.4, a partir da distribuição do tamanho de gotas obtida no Spraytec, para as concentrações salinas entre 0,01 g/L a 2,0 g/L.

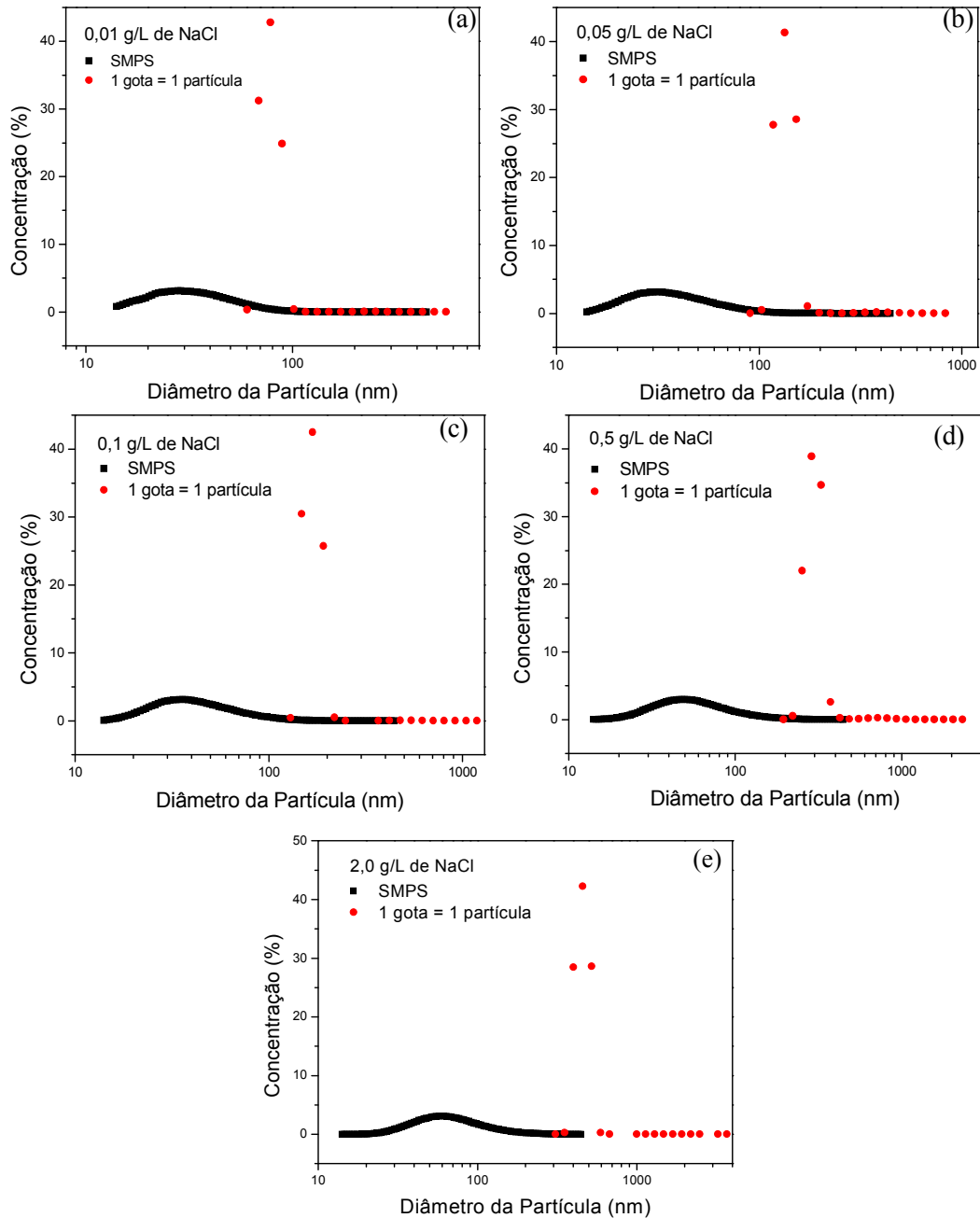


Figura 5.15 - Concentração de partículas teórica e experimental nas concentrações de NaCl: (a) 0,01 g/L ; (b) 0,05 g/L; (c) 0,1 g/L ; (d) 0,5 g/L e (e) 2,0 g/L.

Observa-se na Figura 5.15 (a) que o tamanho real das partículas geradas é um pouco menor que aquele previsto pela Equação 3.4. Essa discrepância é bastante acentuada quando

aumenta-se a concentração salina, mostrada na Figura 5.15 (e), por exemplo. Para a concentração de 2,0 g/L, o diâmetro médio das partículas geradas é, em termos relativos, bem menor que o previsto pela Equação 3.4. Nota-se na Figura 5.15 (a) que os diâmetros máximos observados para a partícula real e teórica são 445 nm e 553 nm respectivamente. Na Figura 5.15 (e) diferentemente, o que pode-se notar é que esses diâmetros máximos são 445 nm e 3700nm aproximadamente. A partir desses dados pode-se inferir que para soluções mais diluídas de NaCl, a hipótese de que uma gota gere uma partícula é mais aceitável. No entanto, para maiores concentrações de sal os valores reais e teóricos são muito discrepantes.

Tsai *et al.* (2004) trabalharam com spray pirólise na produção de partículas de óxido de zircônio, esses autores observaram que as partículas geradas também eram menores que aquelas previstas pelo mecanismo que diz que uma gota gera uma única partícula. Eles notaram que mais de 90% das partículas geradas a partir de gotas de diâmetro entre 6-9 μm eram menores que as partículas estimadas pela Equação 3.4.

A Figura 5.16 apresenta o número total de partículas medido no SMPS, e o número teórico estimado pela Equação 3.4, a partir dos diâmetros de gota obtidos pelo Malvern Spraytec.

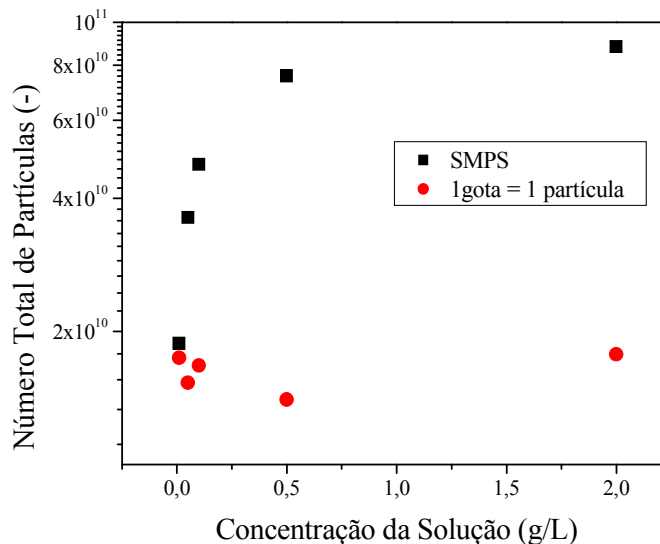


Figura 5.16 - Concentração total de partículas teóricas e experimentais.

Observa-se que o número total de partículas obtido pelo gerador cresce à medida que aumenta-se a concentração da solução, enquanto o número total de partículas obtido a partir do número de gotas, praticamente não varia. A partir desse cálculo pode-se dizer que o número de partículas gerado por gota é maior que a unidade e que esse número aumenta com

o aumento da concentração da solução. É oportuno destacar, que a Equação 3.4 foi proposta com o intuito de correlacionar dados para geração de partículas na faixa micrométrica e a evaporação do solvente era feita através da passagem das gotas por uma coluna de aquecimento, técnica conhecida como spray pirólise. Segundo Vehring (2008), uma vez que a gota é formada ela passa por um complexo processo de secagem para dar forma às partículas sendo que este processo não é ainda completamente compreendido.

Considerando tratar-se de partículas nanométricas, é esperado também que ocorram perdas de partículas por deposição nos dutos, por difusão Browniana, já que as partículas abaixo de $1\mu\text{m}$ apresentam movimento browniano. Essas perdas, em princípio, devem ser maiores quando trabalhamos com concentrações mais diluídas, pois essas soluções geram partículas menores em diâmetro.

A Figura 5.17 mostra a relação de partículas por gota para as concentrações de cloreto de sódio estudadas. Tais cálculos foram feitos a partir dos dados fornecidos pela Figura 5.16. O que se pode observar é que para a solução salina mais diluída, $0,01\text{ g/L}$, obteve-se pouco mais de uma partícula por gota, na verdade $1,1$ partículas. À medida que essa concentração aumenta o número de partículas por gota também cresce, atingindo 5 partículas por gota na concentração $0,5\text{ g/L}$ de NaCl e permanecendo constante a partir dessa concentração.

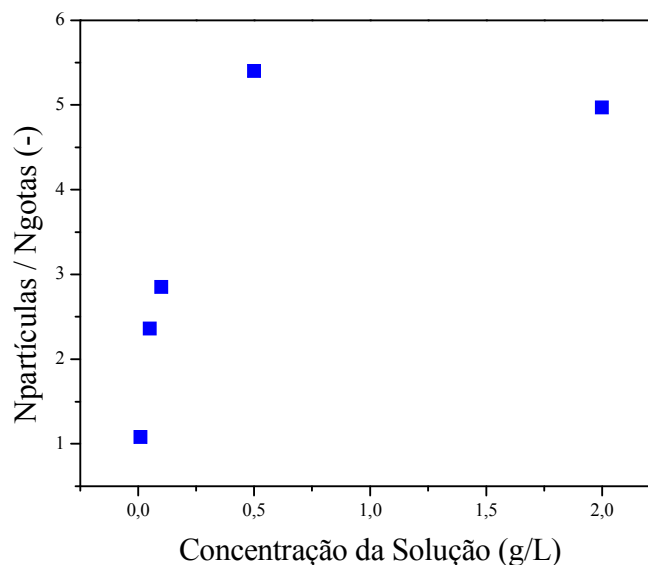


Figura 5.17 – Número de partículas por gota em função da concentração de sal na solução.

Em estudo desenvolvido por Krames *et al.* (1991) os autores observaram o aumento da concentração total de partículas geradas a partir da atomização de soluções salinas. Os

autores sugeriram que o aumento do número de partículas geradas pelo processo, poderia ser atribuído ao fato de que uma gota estaria gerando mais de uma partícula. Tal comportamento concordaria com o processo de cristalização, ocorrendo além da geração de cristais únicos a geração de cristais múltiplos provindos de uma única gota. Na secagem de pequenas gotas, conforme o solvente vai evaporando a concentração mássica do soluto aumentaria até atingir uma concentração crítica na qual se iniciaria a cristalização.

A Figura 5.18 apresenta a massa total de sal alimentada ao sistema através das gotas e a massa total de partículas medida pelo SMPS em função das diferentes concentrações de sal na solução. Esses cálculos foram feitos a fim de esclarecer se a quantidade de sal gerada no processo de atomização seria suficiente para aumentar o tamanho e o número das partículas. O observado é que esse número seria mais que suficiente, e observa-se que as perdas mássicas foram grandes. Quanto às perdas, não se sabe ainda se elas ocorreram devido ao impactador localizado na entrada da torre do SMPS, o qual tem a função de barrar partículas acima de um determinado tamanho, ou se tais perdas ocorreram nas tubulações e dutos da unidade experimental.

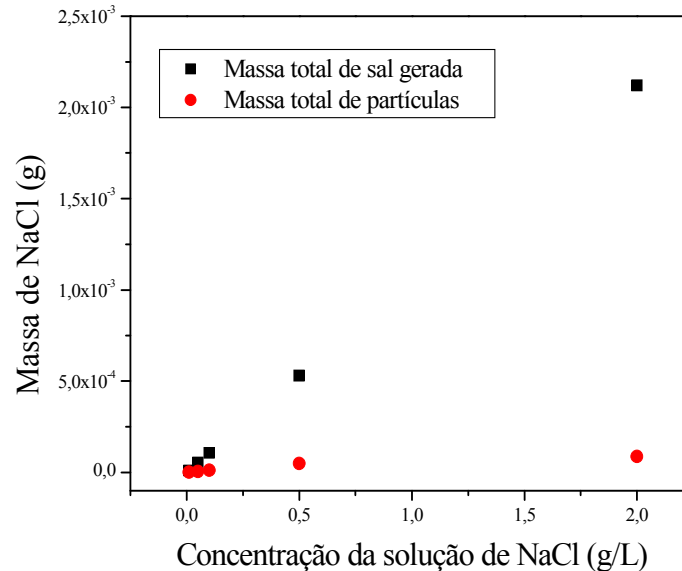


Figura 5.18 - Concentração total de partículas teóricas e experimentais.

O que se pode considerar é que a quantidade de material sólido gerada é suficiente para ocasionar um aumento no número e tamanho das partículas e esta poderia ser umas das possíveis explicações para o aumento no número das nanopartículas observado.

5.7. Imagens das partículas

A técnica de deposição de partículas utilizada mostrou-se satisfatória como pode ser observado pela Figura 5.19. A Figura 5.19 mostra que foram depositadas mais de uma partícula por *gride* de coleta, superando a técnica de deposição até então utilizada. Embora a técnica tenha mostrado que é possível depositar algumas partículas por *gride*, o número visualizado não é grande o suficiente para efeito estatístico.

A Figura 5.20 apresenta uma partícula de NaCl onde pode-se observar com mais detalhes a morfologia da partícula. De acordo com a Figura 5.20 é possível constatar, como consignado pela literatura, que partículas de NaCl possuem forma cúbica com as pontas levemente arredondadas.

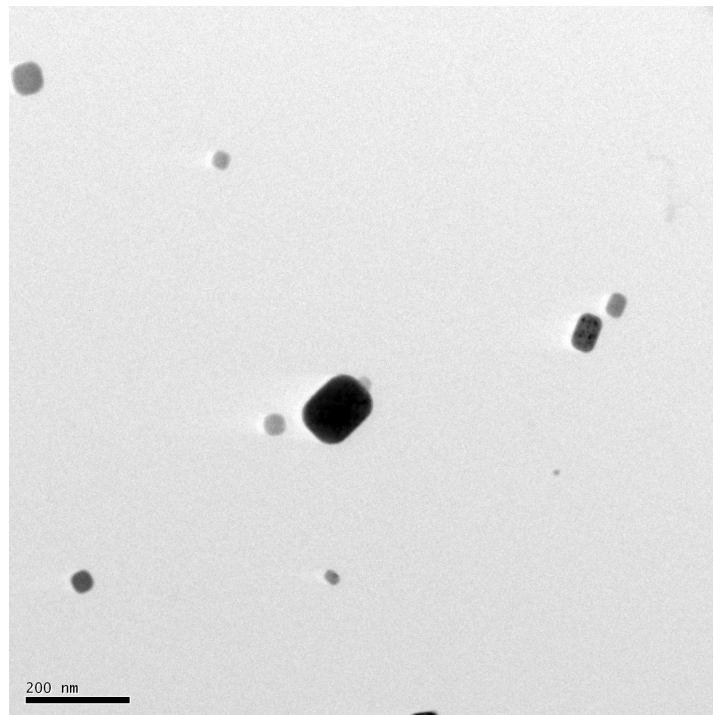


Figura 5.19 - Visualização de partículas em MET obtida a partir de uma solução de NaCl de concentração igual a 1,0 g/L - (1 cm:133,3 nm).

É importante ressaltar que se buscou obter as imagens com o objetivo de enriquecer o trabalho, ilustrar as partículas em estudo, e ao mesmo tempo comprovar que se tratavam de partículas de NaCl. Em momento algum se objetivou fazer um estudo da morfologia da partícula, e portanto, justifica-se a não realização de um estudo mais investigativo das imagens.

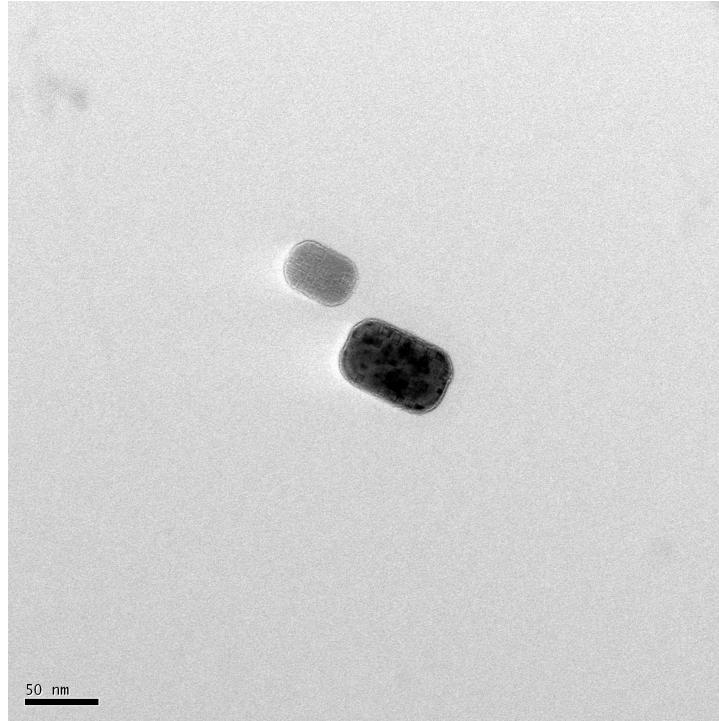


Figura 5.20 - Visualização de uma partícula em MET obtida a partir de uma solução de NaCl de concentração igual a 1,0 g/L - (1 cm:50 nm).

5.8. Correlação para o número de partículas geradas

Nesse momento do estudo busca-se uma equação que correlacione o aumento do número total de partículas com o aumento na concentração de sal na solução salina. Será, portanto, apresentado um equacionamento preliminar para essa questão.

Três casos serão considerados, em seqüência:

C1- Uma gota gera uma partícula (já discutido);

C2- Cada gota, ao secar, atinge uma concentração crítica, a partir da qual são gerados núcleos de cristais e cada um desses núcleos gera uma partícula;

C3- Núcleos gerados aglomeram-se de modo que vários núcleos resultam numa única partícula.

O número de partículas resultante de cada um desses casos, em função da concentração da solução salina, serão plotados na Figura.5.21, onde serão comparados com os valores experimentais.

C1- Uma gota gera uma partícula

Esse caso foi discutido na seção 5.6 e o número de partículas N em função da concentração da solução é mostrado na Figura 5.16 (círculos vermelhos). Tais dados estão transpostos para a Figura 5.21, onde estão também plotados os dados experimentais (quadrados pretos). Como já discutido, verifica-se que o número de partículas efetivamente geradas cresce com a concentração salina, o que não aconteceria se uma gota gerasse uma única partícula.

C2- Um núcleo gera uma partícula

Se cada gota gera mais que uma partícula, considera-se que um provável mecanismo de geração de partículas seja como se segue. Cada gota, ao ser formada, tem uma concentração inicial de sal, igual à concentração da solução-mãe, da qual foi gerada. A partir daí, o solvente inicia sua evaporação, causando um aumento na concentração de sal na gota. Desse modo, a solução passaria da fase estável, pela metaestável e entraria na região lábil (vide Figura 3.7) onde existe a formação de núcleos de cristais. Assume-se aqui que cada um desses núcleos geraria uma partícula.

É importante ressaltar que, quanto maior a concentração salina inicial presente na gota, maior é o tamanho da gota ao atingir a zona lábil (lembrando-se que o tamanho inicial da gota não varia com a concentração salina). É, no entanto, razoável admitir-se que o número de núcleos formados por unidade de volume seja constante, independente do tamanho da gota. Desse modo, se cada núcleo gera uma partícula, gotas oriundas de soluções salinas mais concentradas devem gerar mais partículas que as menos concentradas.

O equacionamento apresentado a seguir formaliza esse raciocínio.

A concentração mássica de sal numa gota i é definida como:

$$C_i = \frac{m_{si}}{V_{gi}} = \frac{6m_{si}}{\pi d_{gi}^3} \quad (5.1)$$

onde m_{si} é a massa de sal nessa gota, que tem um volume V_{gi} e um diâmetro d_{gi} .

A concentração crítica por sua vez, é definida como a concentração em que começa a ocorrer a formação dos núcleos, é a concentração em que a supersaturação é atingida na gota. O volume da gota em que essa concentração crítica é atingida irá depender da concentração de

sal na gota. Gotas que apresentam alta concentração de sal precisam evaporar pouco solvente para que a supersaturação aconteça, no entanto, gotas pouco concentradas necessitam de maior perda de solvente para que a nucleação inicie. Portanto, a concentração crítica na gota i , pode ser definida de acordo com a Equação 5.2:

$$C_c = \frac{m_{si}}{V_{gci}} = \frac{6m_{si}}{\pi d_{gci}^3} \quad (5.2)$$

onde o volume V_{gci} e o diâmetro d_{gci} referem-se à gota ao alcançar a concentração crítica.

A concentração numa gota ao ser formada (em $t = 0$) é dada por:

$$C_{i0} = \frac{6m_{si}}{\pi d_{g0}^3} \quad (5.3)$$

onde d_{g0} é o diâmetro inicial da gota. Note que, no presente estudo, foi demonstrado que o diâmetro inicial da gota formada não depende da concentração salina (vide seção 5.4), ou seja $d_{g0} = \text{constante}$.

Dividindo-se a Equação 5.3 pela Equação 5.2, vem:

$$\frac{C_{i0}}{C_c} = \frac{6m_{si}}{\pi d_{g0}^3} \times \frac{\pi d_{gci}^3}{6m_{si}} = \left(\frac{d_{gci}}{d_{g0}} \right)^3 \quad (5.4)$$

Considera-se aqui a hipótese de que, ao atingir a concentração crítica, formar-se-á o mesmo número de núcleos por unidade de volume, qualquer que seja a gota. Supondo que cada núcleo gere uma partícula, ter-se-á a mesma quantidade de partículas/volume em qualquer gota. Assim, para duas soluções com concentrações de sal iniciais distintas i e j , tem-se:

$$\frac{N_i}{V_{gci}} = cte = \frac{N_j}{V_{gcj}} \quad (5.5)$$

Portanto:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{V_{gci}}{V_{gcj}} = \left(\frac{d_{gci}}{d_{gcj}} \right)^3 \quad (5.6)$$

Da Equação 5.4 vem:

$$\frac{C_{i0}}{C_c} = \left(\frac{d_{gci}}{d_{g0}} \right)^3 \quad (5.7)$$

Analogamente:

$$\frac{C_{j0}}{C_c} = \left(\frac{d_{gcj}}{d_{g0}} \right)^3 \quad (5.8)$$

Dividindo-se a Equação 5.7 pela Equação 5.8, vem:

$$\frac{C_{i0}}{C_{j0}} = \left(\frac{d_{gci}}{d_{gcj}} \right)^3 \quad (5.9)$$

Comparando as Equações 5.9 e 5.5, vem:

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{C_{i0}}{C_{j0}} \quad (5.10)$$

A Equação 5.10, portanto, revela que, ao admitir-se que o número de partículas formadas *por unidade de volume* é a mesma a partir do momento que atinge-se a concentração crítica de nucleação, então o número de partículas formadas será diretamente proporcional à concentração inicial de sal na gota. No caso da Figura 5.21, a Equação 5.10 pode ser reescrita como:

$$N = k_1 C \quad (5.11)$$

onde $k_1 = N_0/C_0$, sendo sua unidade $L.g^{-1}$. Os valores de N_0 e C_0 foram tomados como o número e concentração mais baixos testados ($N_0 = 1,88 \times 10^{10}$ e $C_0 = 0,01g/L$), onde o número de gotas geradas era aproximadamente igual ao número de partículas (vide Figura 5.16). A Equação 5.11 está plotada na Figura 5.21 como curva contínua.

Verifica-se que, nesse caso, o número de partículas de fato cresce com o aumento da concentração salina. No entanto, esse crescimento é muito maior do que o observado experimentalmente.

O caso real está, portanto, situado entre os dois casos ideais.

C3- Aglomeração de núcleos

Considera-se aqui que os núcleos gerados tendem a aglomerar-se, de modo que vários núcleos formam uma única partícula. Nesse caso, é razoável supor-se que, quanto maior a gota ao atingir a concentração crítica, maior o seu tempo de secagem. Desse modo, os núcleos nas maiores gotas teriam mais tempo para aglomerar-se antes de tornarem-se partículas secas, gerando um número relativamente menor de partículas. A observação dos dados experimentais revela que esse número de partículas geradas tende assintoticamente a um valor constante, que será definido como N_∞ . Propõem-se, desse modo, um ajuste empírico dos dados que tenha a seguinte forma:

$$N = N_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{C}{k_2 C_0}\right) \right] \quad (5.12)$$

onde k_2 é uma constante empírica adimensional.

Os dados experimentais indicam que $N_\infty = 5 \times N_0$ (no presente caso $N_0 = 1,88 \times 10^{10}$). Assumindo $k_2=20$, a Equação 5.12 toma a forma da curva pontilhada plotada na Figura 5.21.

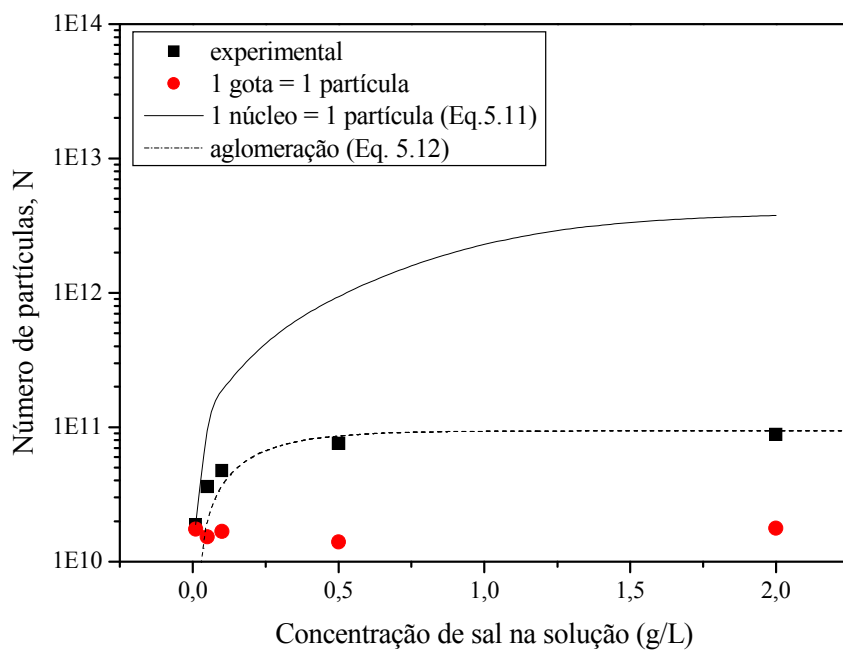


Figura 5.21 – Número de partículas, N , em função da concentração salina, C : comparação entre os resultados experimentais e os três casos teóricos.

6. CONCLUSÃO

Pode-se concluir do trabalho realizado que:

- Independentemente do atomizador utilizado, o construído no DEQ-UFSCar ou o nebulizador comercial, foi possível a geração de nanopartículas.
- O aumento da concentração de NaCl na solução ocasionou um aumento do diâmetro médio das partículas e do número das mesmas para os dois atomizadores avaliados.
- As propriedades físicas das soluções não sofreram variações consideráveis com o aumento da concentração de NaCl, o que justifica a semelhança entre as distribuições de tamanho de gotas para todas as concentrações.
- Os diâmetros de gotas geradas pelo nebulizador comercial mantiveram-se em uma faixa bastante estreita (entre 4 e 5 μm).
- Quando comparada a distribuição do tamanho de partículas medida no SMPS com aquela obtida pela Equação 3.4, observou-se que elas são bem discrepantes, sendo que esta última apresentou partículas de diâmetros maiores.
- O cálculo do número total de partículas mostra que se a relação gota-partícula fosse 1:1 esse número sofreria pouca variação; no entanto o observado experimentalmente é que o número total de partículas aumenta consideravelmente com o aumento da concentração de NaCl.
- Os resultados descartam a possibilidade de que o número de partículas aumente devido a um incremento no número de gotas, já que o número das mesmas não cresce.
- A quantidade de NaCl gerada é grande o suficiente para ocasionar um aumento no diâmetro médio e no número das partículas.

- As imagens das partículas mostram que elas tem forma cúbica com pontas levemente arredondadas, comprovando se tratarem de partículas de cloreto de sódio.
- A hipótese de que cada gota origine uma partícula e de que cada núcleo dê origem a uma partícula é aceitável para a menor concentração de sal estudada no presente trabalho.
- Ao se trabalhar com concentrações de NaCl acima de 0,01 g/L acredita-se que provavelmente ocorram aglomerações de núcleos, já que o número de partículas formadas é menor que o número de núcleos estimado pela Equação 5.10.
- A expressão empírica proposta, onde o número de partículas geradas é correlacionado à concentração salina da solução, representa com fidelidade os dados experimentais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Trabalhar com um material diferente do cloreto de sódio, a fim de se observar se o comportamento se assemelha ao deste sal. Uma sugestão seria algum tipo de óxido, por ser um composto geralmente usado na geração de nanopartículas via atomização.

- Melhorar o sistema de secagem das partículas com a introdução de um forno de aquecimento na linha. Com o aprimoramento da secagem das gotas com um forno será possível avaliar outros parâmetros como cinética de secagem das gotas e a temperatura do processo.

- Fazer um estudo mais detalhado da morfologia da partícula para diferentes processos e/ou temperaturas de secagem. Como observado em alguns trabalhos da literatura a morfologia da partícula é dependente da cinética de secagem da gota.

- Desenvolver um modelo mais detalhado para o número de partículas geradas mediante diferentes concentrações de solução precursora.

- Fazer um estudo das perdas de partículas por mangueiras e dutos, bem como de perdas para o impactador localizado na entrada no SMPS.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADELBERG, M. (1967), “Break-up rate and penetration of a liquid jet in a gas stream”, AIAA Journal, Vol. 5, p.1408-1415.
- ADELBERG, M. (1968) “Mean drop size resulting from the injection of a liquid jet into a highspeed gas stream”. AIAA Journal, Vol. 6, p.1143-1147.
- ATKINSON, D.S.F.; STRAUSS, W. (1978) “Droplet size and surface tension in Venturi scrubbers”. Journal of the Air Pollution Control Association, Vol. 28, n.11, p.1114-1118.
- AZZOPARDI B.J.; FRYER, P.J.; FREEMAN, G (1979). The frequency of disturbance waves in annular two-phase flow. United Kingdom Atomic Energy Authority, report AERE R 9347.
- AZZOPARDI, B.J.; GOVAN, A.H. (1984), “The modelling of Venturi scrubbers”, Filtration and Separation, Vol. 21, p.196-200.
- BASCON, R.; BROMBERG, P.A.; COSTA, D.A.; DEVLIN, R.; DOCKERY, D.W.; FRAMPTON, M.W.; LAMBERT, W.; SAMET, J.M. SPEIZER, F.E.; UTELL, M. (1996), “Health Effects of Outdoor Pollution”, Am. J. Respir. Crit. Care Med., Vol. 153, p. 3-50.
- BRITO, A.B.N., **Estudo da Cristalização de Lactose em Diferentes Solventes**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2007.
- BRUST, M., KIELY, C. J. (2002), “Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 202, n. 2-3, 175-186.
- CAO, X.K.; SUN, Z. G.; LI, W.F. ; LIU, H.F.; YU, Z.H. (2007) “A new breakup regime of liquid drops identified in a continuous and uniform air jet flow” Physics Of Fluids Vol. 19, p. 057103-1 - 057103-7.
- CERDA, E.V., **Estudo do perfil de concentração em um precipitador eletrostático do tipo da placa-fio**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2004.

- CONDOTTA, R., **Estudo do Processo de Precipitação do Fosfato Bicálcico**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2002.
- COSTA, M.A.M. **Eficiência de Coleta de Partículas em Lavadores Venturi**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2002.
- CRESSER, M. S.; BROWNER, R. F. (1980), “A method for investigating size distributions of aqueous droplets in the range 0,5-10 μm produced by pneumatic nebulizers”, *Spectrochimica Acta*, Vol. 35, p. 73-79.
- DAI, Z.; FAETH, G.M. (2001), “Temporal proprieties of secondary drop breakup in the multimode breakup regime”, *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 27, p. 217-236.
- DAILEY, L. A.; SCHMEHL, T.; GESSLER, T.; WITTMAR, M.; GRIMMINGER, F.; SEEGER, W; KISSEL, T. (2003), “Nebulization of biodegradable nanoparticles: impact of nebulizer technology and nanoparticle characteristics on aerosol features”, *Journal of Controlled Release*, Vol 86, p. 131-144.
- DAVIES, R. (2001), “Particle science and technology - a view at the millennium”. *Powder Technology*, Vol. 119, p. 45–57.
- DONALDSON, K., LI, X.Y., MACNEE, W. (1998), “Ultrafine (Nanometer) Particle Mediated Lung Injury”. *J. Aerosol Sci.* Vol. 29, No. 5/6, pp. 553-560.
- FALAGUASTA, M.C.R., **Estudo do desempenho de um precipitador eletrostático operando na captura de partículas submicrométricas e nanométricas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2005.
- FEITOSA, N.R., **Desempenho de meios filtrantes na remoção de partículas nanométricas de aerossóis**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2009.
- FRIEDLANDER, S. K.; PUI, D. Y. H. (2004) “Emerging issues in nanoparticle aerosol science and technology”. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 6, p. 313–320.
- GOLDLESK, J.; SIOUTAS, C. VERRIER, R.L.; KILLINGSWORTH, C.R.; LOVETT, E.; MURTHY, C.G.K.; HATCH, V. WOLFSON J.M.; FERGUSON, S.T.; KOUTRAKIS, P. (1997), “Inhalation exposure of canines to concentrated ambient air particles”. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, Vol. 155, p. A246.
- GONÇALVES, J.A.S. **Aspectos da modelagem matemática de lavadores Venturi**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2000.
- GUBULIN, J. C.; FREIRE, J.T (1990). *Tópicos Especiais em Fenômenos de Transporte*, Laboratório Didático, São Carlos, UFSCar, 165p.
- GUERRA, V.G.; CORALI, K. C.; RIBEIRO, A. P. R. A.; GONCALVES, J. A. S.; COURY, J.R. (2007). “Influence of droplet size in the collection efficiency of a venturi scrubber

- with multiple orifice injection”. In: International Conference & Exhibition for Filtration and Separation Technology, Vol. II, p. 264-272.
- GULDENBECHER, D.R.; LÓPEZ-RIVERA, C.; SOJKA, P.E. (2009), “Secondary Atomization”, *Exp Fluids*. Vol. 46, p.371–402
- HENDRICKS, C.D.; BABIL, S., (1972), “Generation of uniform 0,5-10 μm , solid particles”, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, Vol. 5, p.905-910.
- HINDS, W.C. (1998), *Aerosol Technology Properties, Behavior and Measure of Airborne Particles*, 2^aed., John Willey & Sons, New York. 483p.
- HOSOKAWA, M.; NOGI, K.; NAITO, M.; YOKOYAMA, T. (2007), *Nanoparticle Technology Handbook*. Elsevier, 622p.
- JI, J.H.; BAE, G.N.; KANG, S.H.; HWANG, J., Effect of particle loading on the collection performance of an electret cabin air filter for submicron aerosols, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 34, p. 1493-1504.
- JOHN, A.C.; KUHNBUSCH, T.A.J.; FRISSAN, H.; SCHIMIDT, K.-G., (2001), “Size-Fractional Sampling and Chemical Analysis by Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometry of PM_x in Ambient air and Emissions”, *Spectrochimica Acta Part B*, Vol. 56, p.2137-2146.
- KHAMES, J.; BUTTNER, H e EBERT, F., (1991), “Submicron particle generation by evaporation of water droplets”, *Journal of Aerosol Science*, Suppl.22 1-C, p. S15 – S18.
- KIM, K.Y.; MARSHALL, J.R. (1971) “Drop size distributions from pneumatic atomizers”. *AIChE Journal*, Vol.17, n.3, p.575-584.
- KRUIS, F. E.; FISSAN, H., PELED, A. (1998), “Synthesis of Nanoparticles in the Gás Phase for Eletronic, Optical and Magnetic Applications – a Review”, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 29, n^o5/6, p. 511-535.
- LAVERNIA, E.J.; WU, Y. (1996), *Spray Atomization and Deposition*, John Wiley & Sons, 627p.
- LEFEBVRE, A.H. *Atomization and Sprays*. New York, Hemisphere Publishing Corporation, 1989.
- LI, L. K. B., DRESSLER, D. M., GREEN, S. I., DAVY, M. H. (2009), “Experiments On Air-Blast Atomization Of Viscoelastic Liquids, Part 1: Quiescent Conditions”, *Atomization and Sprays*, Vol. 19, p. 157-190.
- LIANG, X.; LOOY, P.C.; JAYARAM, S.; BEREZIN, A.A.; MOZES, M.S.; CHANG, J. (2002), “Mercury and Other Trace Elements Removal Characteristics of DC and Pulse-Energized Electrostatic Precipitator”, *IEEE Transaction on Industry Applications*, Vol. 38, n^o 1, p. 69-76.

- LIU, B. Y. H.; LEE, K. W. (1975) “An aerosol generator of high stability”, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, Vol. 36, p. 861–865.
- LORENZETTO, G.E.; LEFEBVRE, A.H. (1977), “Measurements of Drop Size on a Plain-Jet Air-Blast Atomizer”, *AIAA J.*, Vol. 15, p. 1006–1010.
- MAYINGER, F.; NEUMANN, M. (1978), “Dust collection in Venturi scrubbers”. *German Chemical Engineering*, Vol.1, p.289-293.
- MULLIN, J.W. *Crystallization* (1993), 3 ed. London Butterworth-Heinemman.
- MULHEM, B., SCHULTE, G., FRITSCHING, U. (2006), “Solid–liquid separation in suspension atomization”, *Chemical Engineering Science*, Vol 61, p. 2582-2589.
- NUKIYAMA, S.; TANASAWA, Y. (1938), “Experiment on atomization of liquid by means of air stream”. *Transactions of the Society of Mechanical Engineers - Japan*, Vol. 4, n.14, p.86-93.
- NÝVLT, J. (1985), *The Kinetics of Industrial Crystallization*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- OBERDÖRSTER, G.; FERIN, J.; FINKELSTEIN, G.; WADE, P.; CORSON, N. (1990), “Increase Pulmonary Toxicity of Ultrafine Particles? II. Lung Lavage Studies”, *Journal of Aerosol Science*, Vol. 21, n°3, p.384-387.
- OKUYAMA, K.; LENGGORO, I.W., (2003), “Preparation of nanoparticles via spray route”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 58, p.537 – 547.
- PANATARANI, C., LENGGORO, W. I., OKUYAMA, K. (2003), “Synthesis of single crystalline ZnO nanoparticles by salt-assisted spray pyrolysis”. *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 5, p.47–53.
- PERREY, C. R.; CARTER, C. B. (2006), “Insights into nanoparticle formation mechanisms”. *Journal Mater Sci*, Vol. 41, 2711–2722.
- PORSTENDÖRFER, J.; GEBHART, J. e RÖBIG, G., (1977), “Effect of evaporation on the size distribution of nebulized aerosols”, *Journal of Aerosol Science*, Vol.8, p.371-380.
- PREINING, O. (1998), “The Physical Nature of Very, Very Small Particles and its Impaction on Their Behavior”, *J. Aerosol Sci.* Vol. 29, No. 5/6, p. 481-495.
- QUINA, F. H. (2004), “Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos”, *Química Nova*, São Paulo Vol.27, n.6,
- ROBERTS, D.B.; HILL, J.C. (1981) “Atomization in a Venturi scrubber”. *Chemical Engineering Communication*, Vol.12, p.33-68.
- SCHETZ, J.A. (1980), “Injection and Mixing in Turbulent Flow”. New York, American Institute of Aeronautic and Astronautics.

- SEO, D.J.; Park S. B.; Kang, Y.C.; Choy, K. L. (2003) "Formation of ZnO, MgO and NiO nanoparticles from aqueous droplets in flame reactor". *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 5, p.199–210.
- SHI, J.P.; EVANS, D.E.; KHAN, A.A.; HARRISON, R.M.; (2001), "Sources and Concentration of Nanoparticles (< 10 nm diameter) in Urban Atmosphere", *Atmospheric Environmental*, Vol. 35, p. 1193-1202.
- SLOTH, J.; KIILA, S.; JENSENA, A.D.; ANDERSEN, S.K., JORGENSEN, K.; SCHIFFTER, H., LEEC, G. (2006), "Model based analysis of the drying of a single solution droplet in an ultrasonic levitator", *Chemical Engineering Science*, Vol. 61, p. 2701 – 270.
- SLOTH, J.; JORGENSEN, K.; BACH, P.; JENSEN, A. D.; KIIL, S; DAM-JOHANSEN, K. (2009), "Spray Drying of Suspensions for Pharma and Bio Products", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, p. 3657-3664.
- SONG, S. A.; JUNG, K. Y.; PARK, S. B. (2009), "Preparation of YO Particles by Flame Spray Pyrolysis with Emulsion", *Langmuir*, Vol 25, p. 3402-3406.
- STEFFENS, J. **Desempenho de Filtros Fibrosos Operando na Remoção de Partículas Nanométricas de Aerossóis**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2007.
- SWITENBANK, J. BEER, J. M. TAYLOR, D. S., ABBOT, D. MACCREATH, G. C. (1976) "A laser diagnostic technique for the measurement of droplet and particle size distribution-Experimental diagnostics in gas phase combustion systems". *Progress in Astronaut and Aeronauts*, Vol.53, p. 421-447.
- TARTAJ, P., MORALES, M. P., VERDAGUER, S. V., CARREÑO, T. G., SERNA, C. J. (2003), "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 36, p.182-197.
- TAYLOR, E.H. e HARMON D.B. (1954); "Measuring Drop Sizes in Sprays", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 46, p.1455-1457.
- TRATNIG, A.; BRENN, G.; STRIXNER, T.; FANKHAUSER, P.; LAUBACHER, N.; STRANZINGER, M. (2009), "Characterization of spray formation from emulsions by pressure-swirl atomizers for spray drying", *Journal of Food Engineering*, Vol. 95, p.126–134.
- TSAI, S. C., SONG, Y. L., TSAI, C. S., YANG, C. C., CHIU, W. Y., LIN, H. M. (2004), "Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis", *Journal of Materials Science*, Vol 39, p. 3647-3657.
- TSI. Constant Output Atomizer Model 3076. [S.I.]: TSI Incorporated, 2006.
- TSI. Portable Atomizer Aerosol Generator Model 3079. [S.I.]: TSI Incorporated, 2006.

- VEHRING, R. (2008), “Pharmaceutical Particle Engineering via Spray Drying”, *Pharmaceutical Research*, Vol 25, p. 999-1021.
- WHO. Health Guideline for Vegetation Fire Events (1999), ed. SCHWELA, D.H., GOLDAMMER, J.G.; MORAWSKA, L.H.; SIMPSON, O. Geneva, World Health Organization
- YAMADA, M., FUKUSAKO, S., KAWANAMI, T., SAWADA, I., HORIBE, A. (1997), “Surface Tension of Aqueous Binary Solutions”. *International Journal of Thermophysics*, Vol. 18, n°6, p. 1483-1493.
- YULE, A. J.; DUNKLEY, J. J. (1994) – *Atomization of Melts for Powder Production and Spray Deposition*, Oxford Series on Advanced Manufacturing, 397 p.
- ZANCHET, D.; HALL, B. D.; UGARTE, D. (2000), “Structure population in thiol-passivated gold nanoparticles”, *Journal of Physics Chemistry*, Vol. 104, n° 47, p. 11013-11018.
- ZHIQIANG, Q.; SIEGMANN, K.; KELLER, A.; MATTER, U.; SCHERRER, L.; SIEGMANN, H.C., (2000). “Nanoparticle air pollution in major cities and its origin”, *Atmospheric Environment*, Vol. 34, p. 443–451.

APÊNDICE A

Resultados da distribuição de tamanho de partículas para o gerador projetado no DEQ-UFSCar

Tabela A1 – Dados de distribuição de tamanho de partículas em porcentagem para diferentes concentrações de solução de NaCl - Diâmetro de partícula: 6,38 nm – 38,50 nm.

Diâmetro da Partícula (nm)	Concentração de partículas (%)									
	Solução 0,01 g/L	Solução 0,05 g/L	Solução 0,1 g/L	Solução 0,5 g/L	Solução 1,0 g/L	Solução 2,0 g/L	Solução 5,0 g/L	Solução 10,0 g/L	Solução 25,0 g/L	Solução 50,0 g/L
6,38	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6,61	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6,85	0,04	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7,10	0,07	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
7,37	0,05	0,03	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01
7,64	0,06	0,05	0,02	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01
7,91	0,18	0,06	0,03	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01
8,20	0,17	0,09	0,03	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02
8,51	0,18	0,07	0,04	0,04	0,03	0,02	0,04	0,02	0,02	0,03
8,82	0,32	0,12	0,06	0,05	0,03	0,03	0,05	0,03	0,03	0,03
9,14	0,27	0,13	0,07	0,07	0,06	0,03	0,06	0,03	0,04	0,04
9,47	0,35	0,16	0,08	0,07	0,07	0,05	0,08	0,05	0,05	0,06
9,82	0,45	0,19	0,13	0,10	0,08	0,07	0,09	0,06	0,06	0,06
10,20	0,42	0,23	0,14	0,11	0,10	0,08	0,10	0,07	0,07	0,08
10,60	0,52	0,27	0,16	0,14	0,12	0,10	0,13	0,10	0,09	0,10
10,90	0,73	0,30	0,23	0,18	0,15	0,12	0,15	0,12	0,11	0,12
11,30	0,66	0,37	0,30	0,19	0,17	0,16	0,17	0,13	0,13	0,15
11,80	0,83	0,46	0,31	0,24	0,20	0,18	0,20	0,15	0,15	0,16
12,20	0,99	0,47	0,35	0,27	0,24	0,21	0,22	0,18	0,17	0,18
12,60	1,05	0,54	0,43	0,32	0,28	0,22	0,25	0,20	0,19	0,21
13,10	1,24	0,62	0,49	0,38	0,34	0,28	0,28	0,23	0,21	0,24
13,60	1,45	0,80	0,61	0,40	0,37	0,30	0,34	0,25	0,25	0,26
14,10	1,62	0,84	0,64	0,47	0,41	0,35	0,36	0,28	0,28	0,29
14,60	1,83	0,94	0,74	0,48	0,46	0,37	0,37	0,32	0,32	0,33
15,10	2,17	1,06	0,79	0,59	0,52	0,41	0,45	0,35	0,33	0,35
15,70	2,27	1,20	0,91	0,66	0,58	0,47	0,47	0,38	0,38	0,39
16,30	2,25	1,32	1,00	0,72	0,60	0,52	0,51	0,41	0,41	0,42
16,80	2,38	1,53	1,17	0,79	0,67	0,56	0,53	0,44	0,44	0,44
17,50	2,80	1,59	1,24	0,86	0,73	0,61	0,58	0,49	0,48	0,49
18,10	2,87	1,86	1,37	0,93	0,80	0,66	0,61	0,51	0,49	0,50
18,80	3,00	1,94	1,51	0,99	0,87	0,72	0,64	0,55	0,56	0,54
19,50	3,15	2,06	1,62	1,08	0,90	0,77	0,67	0,60	0,57	0,57
20,20	3,28	2,19	1,82	1,18	1,00	0,85	0,74	0,62	0,61	0,60
20,90	3,22	2,39	1,90	1,26	1,05	0,89	0,77	0,67	0,64	0,62
21,70	3,27	2,47	2,08	1,32	1,13	0,97	0,80	0,70	0,67	0,66
22,50	3,36	2,67	2,26	1,38	1,20	1,02	0,85	0,74	0,72	0,69
23,30	3,41	2,72	2,34	1,51	1,24	1,09	0,88	0,77	0,75	0,71
24,10	3,20	2,90	2,49	1,60	1,34	1,12	0,96	0,82	0,79	0,73
25,00	3,10	3,00	2,69	1,68	1,41	1,19	0,98	0,85	0,84	0,77
25,90	3,06	3,12	2,70	1,76	1,45	1,25	1,06	0,91	0,86	0,78
26,90	2,95	3,21	2,81	1,87	1,50	1,30	1,07	0,94	0,88	0,82
27,90	2,85	3,16	2,87	1,98	1,60	1,39	1,14	0,97	0,90	0,84
28,90	2,70	3,18	2,92	2,03	1,64	1,43	1,21	1,04	0,93	0,88
30,00	2,45	3,23	3,00	2,12	1,71	1,49	1,23	1,08	0,96	0,89
31,10	2,29	3,16	3,05	2,22	1,79	1,54	1,29	1,12	0,98	0,94
32,20	2,21	3,10	3,07	2,30	1,85	1,60	1,33	1,17	1,02	0,97
33,40	2,01	2,97	3,13	2,38	1,89	1,66	1,40	1,21	1,05	1,02
34,60	1,95	2,86	3,00	2,46	2,00	1,71	1,44	1,29	1,08	1,04
35,90	1,79	2,78	2,95	2,51	2,06	1,74	1,46	1,33	1,12	1,09
37,20	1,52	2,57	2,87	2,51	2,15	1,82	1,50	1,37	1,16	1,15
38,50	1,46	2,43	2,78	2,59	2,16	1,89	1,57	1,41	1,20	1,19

Tabela A2 – Dados de distribuição de tamanho de partículas em porcentagem para diferentes concentrações de solução de NaCl - Diâmetro de partícula: 40,0 nm – 232,90 nm.

Diâmetro da Partícula (nm)	Concentração de partículas (%)									
	Solução 0,01 g/L	Solução 0,05 g/L	Solução 0,1 g/L	Solução 0,5 g/L	Solução 1,0 g/L	Solução 2,0 g/L	Solução 5,0 g/L	Solução 10,0 g/L	Solução 25,0 g/L	Solução 50,0 g/L
40,00	1,36	2,31	2,69	2,62	2,22	1,92	1,61	1,47	1,24	1,23
41,40	1,23	2,12	2,55	2,57	2,27	1,97	1,65	1,51	1,26	1,26
42,90	1,08	2,00	2,41	2,58	2,30	2,01	1,70	1,54	1,30	1,32
44,50	1,03	1,82	2,31	2,56	2,35	2,06	1,73	1,58	1,34	1,36
46,10	0,95	1,65	2,16	2,61	2,40	2,10	1,76	1,62	1,36	1,43
47,80	0,83	1,56	2,01	2,52	2,37	2,12	1,79	1,64	1,41	1,45
49,60	0,74	1,41	1,81	2,44	2,39	2,15	1,83	1,68	1,45	1,49
51,40	0,74	1,30	1,72	2,41	2,40	2,19	1,90	1,74	1,47	1,51
53,30	0,72	1,14	1,60	2,33	2,41	2,22	1,92	1,79	1,50	1,53
55,20	0,58	1,03	1,45	2,24	2,34	2,25	1,95	1,81	1,55	1,56
57,30	0,54	0,92	1,30	2,14	2,33	2,27	1,99	1,84	1,58	1,58
59,40	0,49	0,85	1,20	2,11	2,27	2,24	1,99	1,91	1,63	1,59
61,50	0,50	0,77	1,09	1,95	2,19	2,22	2,00	1,93	1,62	1,63
63,80	0,41	0,70	0,97	1,85	2,15	2,22	2,03	1,96	1,66	1,64
66,10	0,38	0,61	0,90	1,72	2,06	2,17	2,04	1,98	1,69	1,66
68,50	0,33	0,56	0,82	1,60	1,99	2,13	2,03	1,99	1,72	1,68
71,00	0,36	0,51	0,74	1,50	1,92	2,07	2,06	2,03	1,74	1,72
73,70	0,30	0,47	0,65	1,41	1,81	2,06	2,06	2,03	1,79	1,74
76,40	0,27	0,44	0,58	1,29	1,74	2,00	2,03	2,04	1,80	1,76
79,10	0,26	0,39	0,54	1,18	1,63	1,95	1,99	2,03	1,83	1,78
82,00	0,24	0,37	0,49	1,10	1,54	1,87	1,96	2,02	1,86	1,80
85,10	0,24	0,32	0,43	0,99	1,42	1,78	1,93	2,01	1,86	1,83
88,20	0,20	0,30	0,42	0,92	1,30	1,69	1,89	2,00	1,91	1,86
91,40	0,20	0,29	0,37	0,83	1,23	1,61	1,86	1,99	1,93	1,87
94,70	0,16	0,27	0,33	0,77	1,15	1,54	1,83	1,97	1,94	1,88
98,20	0,14	0,23	0,31	0,69	1,07	1,43	1,74	1,92	1,93	1,89
101,80	0,15	0,20	0,28	0,64	0,96	1,35	1,69	1,88	1,92	1,89
105,50	0,15	0,20	0,26	0,57	0,91	1,29	1,64	1,85	1,92	1,90
109,40	0,12	0,19	0,23	0,51	0,81	1,18	1,55	1,81	1,88	1,88
113,40	0,10	0,18	0,21	0,47	0,73	1,08	1,48	1,74	1,92	1,86
117,60	0,09	0,16	0,20	0,42	0,67	1,00	1,40	1,69	1,89	1,83
121,90	0,09	0,14	0,18	0,39	0,62	0,92	1,33	1,61	1,88	1,82
126,30	0,09	0,14	0,16	0,35	0,57	0,84	1,24	1,54	1,86	1,79
131,00	0,07	0,11	0,16	0,31	0,51	0,79	1,16	1,46	1,82	1,77
135,80	0,07	0,12	0,15	0,28	0,46	0,70	1,08	1,37	1,76	1,71
140,70	0,05	0,10	0,13	0,26	0,41	0,65	1,01	1,29	1,71	1,68
145,90	0,05	0,08	0,12	0,25	0,38	0,59	0,95	1,22	1,64	1,64
151,20	0,04	0,08	0,11	0,22	0,35	0,54	0,87	1,13	1,58	1,59
156,80	0,03	0,08	0,10	0,21	0,31	0,48	0,80	1,05	1,52	1,53
162,50	0,03	0,06	0,09	0,19	0,28	0,43	0,74	0,98	1,42	1,47
168,50	0,03	0,07	0,09	0,16	0,25	0,39	0,66	0,89	1,34	1,42
174,70	0,02	0,06	0,08	0,16	0,23	0,35	0,61	0,82	1,26	1,35
181,10	0,01	0,05	0,07	0,14	0,21	0,31	0,56	0,76	1,18	1,29
187,70	0,01	0,05	0,06	0,13	0,19	0,29	0,50	0,68	1,10	1,22
194,60	0,01	0,04	0,06	0,12	0,18	0,26	0,45	0,61	1,02	1,14
201,70	0,01	0,03	0,05	0,11	0,16	0,23	0,40	0,56	0,95	1,06
209,10	0,01	0,03	0,04	0,10	0,14	0,21	0,37	0,51	0,86	1,02
216,70	0,00	0,03	0,05	0,09	0,15	0,20	0,33	0,45	0,79	0,93
224,70	0,00	0,03	0,04	0,08	0,12	0,17	0,29	0,40	0,72	0,87
232,90	0,02	0,03	0,04	0,07	0,10	0,15	0,26	0,35	0,65	0,81

Tabela A3 – Dados de distribuição de tamanho de partículas em partículas por cm^3 para diferentes concentrações de solução de NaCl - Diâmetro de partícula: 6,15 nm – 37,20 nm.

Diâmetro da Partícula (nm)	Concentração de partículas ($\#/\text{cm}^3$)									
	Solução 0,01 g/L	Solução 0,05 g/L	Solução 0,1 g/L	Solução 0,5 g/L	Solução 1,0 g/L	Solução 2,0 g/L	Solução 5,0 g/L	Solução 10,0 g/L	Solução 25,0 g/L	Solução 50,0 g/L
6,15	0,00	1,69	0,85	0,00	1,70	0,85	0,00	0,00	0,00	3,37
6,38	1,63	2,44	0,82	0,81	0,00	0,82	0,00	0,00	0,81	3,25
6,61	1,56	1,56	0,00	2,34	1,57	1,57	0,78	1,57	3,12	5,45
6,85	4,52	2,62	3,02	3,00	3,02	0,76	4,53	1,51	1,87	10,13
7,10	7,96	7,57	2,18	3,60	3,63	1,45	11,42	2,18	3,24	13,31
7,37	5,84	9,93	2,09	13,13	2,09	1,39	9,19	10,40	6,92	26,53
7,64	6,59	15,53	8,04	11,92	6,19	5,44	18,77	12,07	15,16	29,47
7,91	20,30	21,10	12,38	12,11	17,37	10,18	37,80	23,70	14,91	52,93
8,20	19,33	30,97	11,18	18,33	18,60	14,46	49,60	30,80	32,43	57,87
8,51	20,23	23,30	17,69	37,13	26,97	24,40	60,10	51,37	42,23	90,33
8,82	34,67	43,03	25,00	42,77	32,00	32,40	80,33	68,97	60,90	108,10
9,14	30,03	46,30	31,50	62,57	51,67	43,27	93,23	84,63	74,67	134,07
9,47	38,67	54,73	37,47	59,67	61,63	68,70	121,97	121,27	96,33	203,10
9,82	49,70	65,13	59,87	81,73	69,90	85,13	148,87	154,87	117,27	204,07
10,20	45,70	79,73	62,97	90,73	93,63	98,93	164,67	178,60	154,17	288,50
10,60	57,93	93,17	69,57	117,50	109,17	130,07	207,77	247,07	179,47	345,27
10,90	80,70	103,83	102,33	156,17	135,73	154,60	239,30	282,87	227,67	417,57
11,30	73,30	127,63	132,37	159,67	159,43	210,27	260,37	327,70	269,37	511,40
11,80	92,87	159,47	138,67	201,93	191,10	226,07	312,20	378,13	305,93	553,67
12,20	109,70	162,00	156,50	230,60	222,97	266,13	343,37	432,30	360,37	625,40
12,60	117,10	188,77	190,17	269,63	257,83	290,90	399,27	493,13	403,67	725,83
13,10	138,90	217,00	219,67	320,83	316,20	358,33	445,50	559,80	444,80	826,77
13,60	161,47	278,90	269,77	339,27	343,60	393,63	533,73	619,73	522,50	894,67
14,10	180,63	292,67	283,13	396,57	380,30	446,60	565,50	694,57	579,50	1010,70
14,60	203,20	326,87	329,50	411,03	435,23	473,93	581,80	776,83	658,93	1146,67
15,10	241,77	367,20	352,70	501,10	480,90	535,57	702,03	857,20	695,83	1230,00
15,70	252,10	418,13	404,43	556,80	544,40	609,10	736,63	931,33	785,40	1360,00
16,30	250,50	460,53	445,63	608,63	560,30	668,47	802,60	1008,77	845,30	1453,33
16,80	264,83	532,37	520,23	670,90	626,30	726,53	830,27	1083,33	928,33	1533,33
17,50	311,00	552,47	553,80	728,97	688,23	784,07	915,63	1190,00	998,97	1703,33
18,10	318,47	647,47	608,77	787,77	753,73	847,97	955,17	1256,67	1037,10	1756,67
18,80	332,27	674,43	671,67	837,87	815,13	932,50	1000,70	1350,00	1160,00	1900,00
19,50	348,43	715,77	721,73	913,80	846,73	999,13	1056,67	1470,00	1190,00	1993,33
20,20	363,80	761,93	810,80	1004,07	936,00	1100,00	1160,00	1520,00	1276,67	2096,67
20,90	358,40	832,00	848,57	1070,00	986,43	1156,67	1213,33	1630,00	1340,00	2166,67
21,70	362,30	857,80	926,27	1120,00	1058,50	1260,00	1263,33	1710,00	1413,33	2310,00
22,50	372,63	929,63	1002,97	1170,00	1130,00	1313,33	1336,67	1816,67	1516,67	2410,00
23,30	378,60	948,50	1040,00	1280,00	1170,00	1406,67	1383,33	1893,33	1566,67	2486,67
24,10	354,97	1009,23	1110,00	1360,00	1260,00	1450,00	1503,33	1996,67	1643,33	2553,33
25,00	344,30	1042,83	1196,67	1426,67	1323,33	1536,67	1546,67	2086,67	1756,67	2690,00
25,90	339,90	1086,67	1206,67	1500,00	1360,00	1620,00	1663,33	2216,67	1790,00	2756,67
26,90	326,73	1116,67	1253,33	1590,00	1413,33	1683,33	1686,67	2293,33	1850,00	2873,33
27,90	314,67	1100,00	1276,67	1683,33	1496,67	1796,67	1793,33	2366,67	1880,00	2970,00
28,90	299,10	1106,67	1296,67	1723,33	1546,67	1850,00	1893,33	2536,67	1953,33	3106,67
30,00	271,60	1126,67	1336,67	1803,33	1610,00	1926,67	1933,33	2630,00	2010,00	3143,33
31,10	254,17	1096,67	1360,00	1890,00	1686,67	1990,00	2026,67	2730,00	2060,00	3300,00
32,20	244,23	1078,00	1366,67	1956,67	1736,67	2066,67	2080,00	2856,67	2143,33	3423,33
33,40	223,40	1035,33	1393,33	2020,00	1786,67	2150,00	2193,33	2963,33	2196,67	3580,00
34,60	216,37	996,43	1333,33	2093,33	1883,33	2203,33	2250,00	3146,67	2286,67	3686,67
35,90	198,13	967,70	1310,00	2133,33	1946,67	2256,67	2293,33	3256,67	2353,33	3863,33
37,20	168,33	894,23	1280,00	2140,00	2023,33	2356,67	2360,00	3350,00	2443,33	4036,67

Tabela A4 – Dados de distribuição de tamanho de partículas em partículas por cm^3 para diferentes concentrações de solução de NaCl - Diâmetro de partícula: 38,50 nm – 232,90 nm.

Diâmetro da Partícula (nm)	Concentração de partículas ($\#/\text{cm}^3$)									
	Solução 0,01 g/L	Solução 0,05 g/L	Solução 0,1 g/L	Solução 0,5 g/L	Solução 1,0 g/L	Solução 2,0 g/L	Solução 5,0 g/L	Solução 10,0 g/L	Solução 25,0 g/L	Solução 50,0 g/L
38,50	161,93	845,53	1240,00	2203,33	2026,67	2453,33	2456,67	3463,33	2510,00	4196,67
40,00	151,17	802,40	1200,00	2226,67	2090,00	2493,33	2530,00	3600,00	2606,67	4326,67
41,40	136,40	737,50	1133,33	2190,00	2126,67	2550,00	2583,33	3703,33	2636,67	4450,00
42,90	120,00	696,57	1073,33	2196,67	2163,33	2600,00	2660,00	3766,67	2723,33	4643,33
44,50	115,03	633,43	1028,30	2180,00	2206,67	2666,67	2710,00	3883,33	2816,67	4806,67
46,10	105,50	575,13	963,40	2220,00	2260,00	2720,00	2763,33	3956,67	2863,33	5033,33
47,80	92,27	542,13	893,10	2140,00	2226,67	2746,67	2813,33	4016,67	2956,67	5120,00
49,60	82,70	490,20	804,70	2073,33	2246,67	2780,00	2876,67	4113,33	3030,00	5240,00
51,40	82,03	453,60	766,37	2046,67	2250,00	2836,67	2980,00	4250,00	3100,00	5323,33
53,30	79,23	396,13	710,83	1983,33	2270,00	2870,00	3016,67	4373,33	3146,67	5403,33
55,20	65,10	358,40	647,93	1906,67	2203,33	2906,67	3063,33	4433,33	3253,33	5496,67
57,30	60,17	321,77	578,83	1820,00	2190,00	2936,67	3113,33	4516,67	3326,67	5583,33
59,40	54,67	295,37	534,63	1793,33	2133,33	2906,67	3123,33	4673,33	3410,00	5606,67
61,50	55,43	267,63	486,27	1663,33	2053,33	2880,00	3143,33	4726,67	3416,67	5756,67
63,80	45,07	244,03	431,03	1573,33	2020,00	2880,00	3193,33	4810,00	3493,33	5796,67
66,10	41,97	213,50	399,80	1466,67	1940,00	2813,33	3193,33	4843,33	3550,00	5883,33
68,50	36,47	195,00	362,80	1360,00	1866,67	2763,33	3186,67	4880,00	3603,33	5936,67
71,00	39,80	178,33	327,70	1280,00	1803,33	2690,00	3236,67	4960,00	3660,00	6053,33
73,70	33,87	163,50	287,23	1200,00	1700,00	2673,33	3236,67	4973,33	3750,00	6123,33
76,40	29,50	151,50	258,23	1096,67	1633,33	2596,67	3190,00	4986,67	3780,00	6203,33
79,10	29,03	135,57	238,43	1002,93	1533,33	2526,67	3123,33	4970,00	3856,67	6300,00
82,00	26,87	129,70	216,60	932,77	1443,33	2433,33	3080,00	4950,00	3916,67	6366,67
85,10	26,83	110,53	190,83	844,30	1340,00	2306,67	3030,00	4930,00	3906,67	6483,33
88,20	22,03	103,17	185,33	785,67	1226,67	2196,67	2953,33	4896,67	4013,33	6550,00
91,40	21,63	101,30	164,43	702,23	1153,33	2086,67	2920,00	4863,33	4050,00	6616,67
94,70	18,10	93,50	146,27	656,47	1077,30	1993,33	2870,00	4816,67	4070,00	6646,67
98,20	15,97	80,90	138,53	585,63	1008,07	1850,00	2720,00	4706,67	4043,33	6643,33
101,80	16,23	69,47	126,43	543,07	900,50	1753,33	2656,67	4590,00	4040,00	6643,33
105,50	16,50	68,07	114,97	481,87	850,17	1670,00	2566,67	4516,67	4043,33	6670,00
109,40	13,10	65,00	104,30	431,13	762,27	1526,67	2436,67	4420,00	3943,33	6600,00
113,40	11,36	61,27	94,03	397,47	688,17	1406,67	2330,00	4266,67	4013,33	6556,67
117,60	9,98	55,10	90,07	359,77	629,77	1300,00	2193,33	4136,67	3956,67	6430,00
121,90	10,39	49,20	79,93	327,23	577,63	1196,67	2086,67	3940,00	3930,00	6396,67
126,30	9,87	48,67	72,97	298,63	531,70	1085,97	1946,67	3773,33	3886,67	6310,00
131,00	7,93	38,03	69,60	262,90	477,47	1023,07	1830,00	3560,00	3786,67	6213,33
135,80	8,02	39,97	65,30	237,10	427,53	902,73	1700,00	3360,00	3670,00	6040,00
140,70	5,36	34,73	56,93	221,23	387,33	837,90	1586,67	3166,67	3563,33	5946,67
145,90	5,71	27,93	54,30	208,33	359,83	761,70	1493,33	2986,67	3423,33	5766,67
151,20	4,42	28,77	48,90	185,73	324,17	695,80	1363,33	2773,33	3300,00	5603,33
156,80	3,23	27,27	44,27	177,33	286,23	620,20	1260,00	2576,67	3163,33	5416,67
162,50	3,27	20,93	40,07	158,13	265,80	558,43	1156,67	2400,00	2976,67	5186,67
168,50	3,09	23,13	40,63	137,87	232,83	509,17	1031,83	2176,67	2790,00	5033,33
174,70	1,77	19,37	34,97	132,93	214,63	459,10	950,03	2020,00	2626,67	4776,67
181,10	1,53	18,87	30,03	118,33	200,40	402,30	873,43	1860,00	2463,33	4563,33
187,70	1,25	16,33	26,70	111,57	173,80	378,87	777,93	1663,33	2293,33	4313,33
194,60	1,28	13,14	26,83	102,47	163,97	338,00	699,30	1500,00	2120,00	4050,00
201,70	1,28	12,03	23,07	96,67	151,40	292,83	631,63	1376,67	1990,00	3766,67
209,10	0,60	10,32	19,47	80,90	130,53	276,93	572,67	1256,67	1796,67	3600,00
216,70	0,40	10,87	21,07	74,07	137,13	252,90	511,00	1104,40	1646,67	3290,00
224,70	0,20	9,26	16,93	65,50	107,53	218,60	458,30	983,43	1503,33	3083,33
232,90	2,26	8,73	16,60	62,13	98,03	194,67	413,57	870,43	1356,67	2850,00

Tabela A5 – Valores de média aritmética, mediana, média geométrica e desvio padrão geométrico para as diferentes concentrações de solução de NaCl.

Concentração da solução (g/L)	Média Aritmética (nm)	Mediana (nm)	Média Geométrica (nm)	Desvio Padrão Geométrico (nm)
0,01	28,33	23,50	24,63	1,65
0,05	34,70	29,33	30,13	1,66
0,1	38,63	32,60	33,43	1,68
0,5	48,50	41,03	41,13	1,77
1	55,13	46,63	46,03	1,83
2	61,97	52,60	51,30	1,87
5	70,17	59,43	56,73	1,96
10	76,93	66,10	62,43	1,97
25	85,43	74,50	68,33	2,04
50	87,00	75,20	69,23	2,05

Tabela A6 – Dados de concentração total de nanopartículas no aerossol para as diferentes concentrações de NaCl na solução.

Concentração da solução (g/L)	Número total de partículas (#/cm³)
0,01	1,11E+04
0,05	3,48E+04
0,1	4,45E+04
0,5	8,50E+04
1	9,40E+04
2	1,29E+05
5	1,57E+05
10	2,45E+05
25	2,09E+05
50	3,53E+05

APÊNDICE B

Resultados da caracterização física das soluções

Tabela B1 – Dados de densidade, viscosidade e tensão superficial para as diferentes concentrações de NaCl estudadas.

Concentração de NaCl na solução (g/L)	densidade (g/cm³)	viscosidade (g/cm.s)	tensão superficial (dina/cm)
0,01	0,9963	0,00934	76,39
0,05	0,9963	0,00939	75,88
0,1	0,9964	0,00931	75,99
0,5	0,9974	0,00927	76,02
1	0,9979	0,0093	76,07
2	0,9985	0,00928	76,12
5	1,0008	0,00945	76,53
10	1,0035	0,00952	76,8
25	1,0134	0,00975	76,87
50	1,031	0,00998	78,56

APÊNDICE C

Resultados da distribuição de tamanho de gotas geradas pelo Inalador Comercial

Tabela C1 – Dados de concentração de gotas em frequência numérica por diâmetro para as concentrações: 0,01; 0,05 e 0,1 g/L de NaCl – Posição de medida: 2 cm

Solução 0,01 g/L de NaCl		Solução 0,05 g/L de NaCl		Solução 0,1 g/L de NaCl	
Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)
3,62	3,43E-01	3,17	3,33E-03	3,62	4,67E-01
4,12	3,12E+01	3,62	5,17E-01	4,12	3,05E+01
4,69	4,28E+01	4,12	2,77E+01	4,69	4,25E+01
5,35	2,49E+01	4,69	4,13E+01	5,35	2,57E+01
6,09	4,30E-01	5,35	2,86E+01	6,09	5,13E-01
6,94	2,33E-02	6,09	1,07E+00	6,94	1,67E-02
7,91	3,33E-03	6,94	8,00E-02	10,27	1,00E-02
9,01	6,67E-03	7,91	2,00E-02	11,70	3,67E-02
10,27	2,33E-02	9,01	2,00E-02	13,32	6,67E-02
11,70	4,33E-02	10,27	6,67E-02	15,18	8,00E-02
13,32	6,33E-02	11,70	1,37E-01	17,29	4,67E-02
15,18	6,33E-02	13,32	1,90E-01	19,70	2,67E-02
17,29	3,00E-02	15,18	1,53E-01	22,45	1,00E-02
19,70	1,33E-02	17,29	6,33E-02	25,57	3,33E-03
22,45	6,67E-03	19,70	3,00E-02	29,14	3,33E-03
25,57	3,33E-03	22,45	1,00E-02	33,19	3,33E-03
29,14	3,33E-03	25,57	3,33E-03		
33,19	3,33E-03	29,14	3,33E-03		

Tabela C2 – Dados de concentração de gotas em frequência numérica por diâmetro para as concentrações: 0,5; 1,0 e 2,0 g/L de NaCl – Posição de Medida: 2 cm.

Solução 0,5 g/L de NaCl		Solução 1,0 g/L de NaCl		Solução 2,0 g/L de NaCl	
Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)
3,17	3,33E-03	3,62	1,70E-01	3,17	6,67E-03
3,62	5,37E-01	4,12	2,51E+01	3,62	2,87E-01
4,12	2,20E+01	4,69	4,11E+01	4,12	2,85E+01
4,69	3,89E+01	5,35	3,25E+01	4,69	4,23E+01
5,35	3,47E+01	6,09	6,73E-01	5,35	2,86E+01
6,09	2,60E+00	6,94	2,67E-02	6,09	2,53E-01
6,94	2,63E-01	7,91	3,33E-03	6,94	6,67E-03
7,91	8,33E-02	9,01	6,67E-03	10,27	3,33E-03
9,01	9,33E-02	10,27	3,67E-02	11,70	3,33E-03
10,27	1,87E-01	11,70	8,67E-02	13,32	6,67E-03
11,70	2,37E-01	13,32	1,33E-01	15,18	1,33E-02
13,32	1,97E-01	15,18	1,27E-01	17,29	1,00E-02
15,18	1,07E-01	17,29	5,67E-02	19,70	6,67E-03
17,29	5,00E-02	19,70	2,67E-02	22,45	3,33E-03
19,70	2,67E-02	22,45	1,00E-02	25,57	3,33E-03
22,45	1,33E-02	25,57	6,67E-03	33,19	3,33E-03
25,57	6,67E-03			37,82	3,33E-03
29,14	6,67E-03				
33,19	3,33E-03				
37,82	3,33E-03				

Tabela C3 – Dados de concentração de gotas em frequência numérica por diâmetro para as concentrações: 5,0; 10,0; 25,0 e 50,0 g/L de NaCl – Posição de medida: 2 cm.

Solução 5,0 g/L de NaCl		Solução 10,0 g/L de NaCl		Solução 25,0 g/L de NaCl		Solução 50,0 g/L de NaCl	
Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)
3,62	1,33E-01	3,17	2,00E-02	3,62	2,70E-01	3,17	3,67E-02
4,12	2,53E+01	3,62	1,02E+00	4,12	2,73E+01	3,62	1,51E+00
4,69	4,15E+01	4,12	2,91E+01	4,69	4,16E+01	4,12	3,07E+01
5,35	3,27E+01	4,69	4,16E+01	5,35	2,96E+01	4,69	4,17E+01
6,09	3,13E-01	5,35	2,71E+01	6,09	7,23E-01	5,35	2,49E+01
6,94	1,00E-02	6,09	6,70E-01	6,94	3,67E-02	6,09	8,10E-01
11,70	3,33E-03	6,94	3,67E-02	7,91	6,67E-03	6,94	4,00E-02
13,32	6,67E-03	7,91	6,67E-03	9,01	1,00E-02	7,91	6,67E-03
15,18	1,67E-02	9,01	1,00E-02	10,27	3,67E-02	9,01	6,67E-03
17,29	1,33E-02	10,27	3,67E-02	11,70	8,00E-02	10,27	2,33E-02
19,70	1,00E-02	11,70	7,33E-02	13,32	1,17E-01	11,70	6,00E-02
22,45	6,67E-03	13,32	1,03E-01	15,18	9,67E-02	13,32	9,67E-02
25,57	3,33E-03	15,18	8,67E-02	17,29	4,67E-02	15,18	1,00E-01
37,82	3,33E-03	17,29	4,00E-02	19,70	2,33E-02	17,29	5,67E-02
		19,70	2,00E-02	22,45	1,00E-02	19,70	3,00E-02
		22,45	1,33E-02	25,57	6,67E-03	22,45	1,33E-02
		25,57	6,67E-03			25,57	1,00E-02
		29,14	3,33E-03				

Tabela C4 – Dados de diâmetros característicos de gota para as diferentes concentração de NaCl na solução – Posição de medida: 2 cm.

Concentração de NaCl	Diâmetros (µm)				
	Dv (10)	Dv(50)	Dv (90)	D32	D43
0,01	4,140	4,897	12,657	5,140	6,397
0,05	4,217	5,067	15,617	5,540	7,517
0,1	4,153	4,937	15,353	5,270	6,917
0,5	4,347	5,210	20,653	5,827	8,990
1	4,260	5,060	12,160	5,463	7,460
2	4,163	4,913	5,623	5,037	6,177
5	4,230	4,977	7,090	5,120	6,453
10	4,170	4,957	11,803	5,257	6,573
25	4,213	5,020	12,387	5,340	6,897
50	4,150	4,960	12,703	5,360	7,227

Tabela C5 – Dados de concentração de gotas em frequência numérica por diâmetro para as concentrações: 0,01; 0,05, 0,1 e 0,5 g/L de NaCl – Posição de medida: 1 cm.

Solução 0,01 g/L de NaCl		Solução 0,05 g/L de NaCl		Solução 0,1 g/L de NaCl		Solução 0,5 g/L de NaCl	
Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)
2,45	1,33E-02	0,98	3,33E-02	3,17	3,33E-03	2,45	6,67E-03
2,79	1,23E-01	1,12	2,33E-02	3,62	6,57E-01	2,79	2,33E-02
3,17	2,42E+00	1,27	9,67E-02	4,12	3,49E+01	3,17	2,67E-01
3,62	2,58E+01	1,45	1,30E-01	4,69	4,38E+01	3,62	3,14E+00
4,12	4,13E+01	1,65	3,20E-01	5,35	2,04E+01	4,12	2,89E+01
4,69	2,81E+01	1,88	5,53E-01	6,09	7,67E-02	4,69	4,02E+01
5,35	2,04E+00	2,15	1,06E+00	11,70	3,33E-03	5,35	2,65E+01
6,09	3,67E-02	2,45	2,16E+00	13,32	1,00E-02	6,09	4,87E-01
6,94	3,33E-03	2,79	6,14E+00	15,18	1,67E-02	6,94	2,33E-02
9,01	3,33E-03	3,17	1,53E+01	17,29	1,33E-02	7,91	3,33E-03
10,27	1,00E-02	3,62	2,71E+01	19,70	6,67E-03	9,01	6,67E-03
11,70	2,33E-02	4,12	2,71E+01	22,45	3,33E-03	10,27	2,67E-02
13,32	4,33E-02	4,69	1,61E+01			11,70	6,00E-02
15,18	3,33E-02	5,35	3,33E+00			13,32	1,10E-01
17,29	1,33E-02	6,09	2,50E-01			15,18	1,20E-01
19,70	1,00E-02	6,94	3,33E-02			17,29	6,00E-02
22,45	6,67E-03	7,91	1,33E-02			19,70	3,00E-02
25,57	3,33E-03	9,01	1,67E-02			22,45	1,33E-02
		10,27	3,00E-02			25,57	1,00E-02
		11,70	4,67E-02			29,14	3,33E-03
		13,32	5,67E-02			33,19	3,33E-03
		15,18	4,67E-02			37,82	3,33E-03
		17,29	2,33E-02				
		19,70	1,33E-02				
		22,45	6,67E-03				

Tabela C6 – Dados de concentração de gotas em frequência numérica por diâmetro para as concentrações: 1,0; 2,0 e 5,0 g/L de NaCl – Posição de medida: 1 cm.

Solução 1,0 g/L de NaCl		Solução 2,0 g/L de NaCl		Solução 5,0 g/L de NaCl	
Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)
3,62	5,97E-01	3,62	1,33E-02	3,62	2,30E-01
4,12	3,66E+01	4,12	1,83E+01	4,12	2,78E+01
4,69	4,43E+01	4,69	3,96E+01	4,69	4,21E+01
5,35	1,83E+01	5,35	4,17E+01	5,35	2,96E+01
6,09	1,30E-01	6,09	3,40E-01	6,09	2,47E-01
6,94	3,33E-03	6,94	6,67E-03	6,94	3,33E-03
10,27	6,67E-03	11,70	3,33E-03	11,70	3,33E-03
11,70	2,00E-02	13,32	6,67E-03	13,32	6,67E-03
13,32	3,67E-02	15,18	2,00E-02	15,18	1,33E-02
15,18	4,00E-02	17,29	2,00E-02	17,29	1,33E-02
17,29	1,67E-02	19,70	1,67E-02	19,70	6,67E-03
19,70	1,00E-02	22,45	1,00E-02	22,45	3,33E-03
22,45	3,33E-03	25,57	6,67E-03	25,57	3,33E-03
29,14	3,33E-03	29,14	3,33E-03	29,14	6,67E-03
33,19	3,33E-03			33,19	6,67E-03
				37,82	6,67E-03

Tabela C7 – Dados de concentração de gotas em frequência numérica por diâmetro para as concentrações: 0,01; 0,05, 0,1 e 0,5 g/L de NaCl – Posição de medida: 4 cm.

Solução 0,01 g/L de NaCl		Solução 0,05 g/L de NaCl		Solução 0,1 g/L de NaCl		Solução 0,5 g/L de NaCl	
Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)
3,62	5,10E-01	3,62	9,00E-02	3,62	3,30E-01	3,62	3,93E-01
4,12	2,57E+01	4,12	1,76E+01	4,12	2,28E+01	4,12	2,20E+01
4,69	4,12E+01	4,69	3,87E+01	4,69	4,01E+01	4,69	3,95E+01
5,35	3,19E+01	5,35	4,14E+01	5,35	3,51E+01	5,35	3,54E+01
6,09	5,13E-01	6,09	1,32E+00	6,09	1,29E+00	6,09	1,73E+00
6,94	1,33E-02	6,94	6,33E-02	6,94	4,33E-02	6,94	9,00E-02
10,27	3,33E-03	7,91	1,33E-02	7,91	3,33E-03	7,91	1,67E-02
11,7	1,33E-02	9,01	2,33E-02	9,01	3,33E-03	9,01	2,67E-02
13,32	2,33E-02	10,27	8,00E-02	10,27	2,00E-02	10,27	1,00E-01
15,18	3,33E-02	11,7	1,53E-01	11,7	4,33E-02	11,7	2,00E-01
17,29	2,00E-02	13,32	1,97E-01	13,32	7,33E-02	13,32	2,77E-01
19,70	1,33E-02	15,18	1,53E-01	15,18	9,33E-02	15,18	2,10E-01
22,45	3,33E-03	17,29	7,33E-02	17,29	5,33E-02	17,29	8,00E-02
		19,70	3,67E-02	19,70	2,67E-02	19,70	3,33E-02
		22,45	1,67E-02	22,45	1,33E-02	22,45	1,00E-02
		25,57	1,00E-02	25,57	6,67E-03	25,57	3,33E-03

Tabela C8 – Dados de concentração de gotas em frequência numérica por diâmetro para as concentrações: 1,0; 2,0 e 5,0 g/L de NaCl – Posição de medida: 4 cm.

Solução 1,0 g/L de NaCl		Solução 2,0 g/L de NaCl		Solução 5,0 g/L de NaCl	
Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)	Diâmetro da gota (µm)	Concentração de gotas (%)
3,62	5,00E-02	3,62	1,40E-01	3,62	2,03E-01
4,12	1,59E+01	4,12	1,72E+01	4,12	2,63E+01
4,69	3,85E+01	4,69	3,86E+01	4,69	4,16E+01
5,35	4,41E+01	5,35	4,21E+01	5,35	3,13E+01
6,09	1,15E+00	6,09	1,46E+00	6,09	4,50E-01
6,94	3,33E-02	6,94	4,33E-02	6,94	1,33E-02
9,01	3,33E-03	9,01	3,33E-03	10,27	3,33E-03
10,27	1,33E-02	10,27	2,67E-02	11,7	1,00E-02
11,7	4,00E-02	11,7	7,67E-02	13,32	2,67E-02
13,32	6,33E-02	13,32	1,27E-01	15,18	4,00E-02
15,18	7,33E-02	15,18	1,27E-01	17,29	3,00E-02
17,29	4,00E-02	17,29	6,33E-02	19,70	2,00E-02
19,70	2,33E-02	19,70	3,00E-02	22,45	1,00E-02
22,45	1,00E-02	22,45	1,33E-02	25,57	6,67E-03
25,57	3,33E-03	25,57	1,00E-02		

APÊNDICE D

Dados de distribuição de tamanho de partículas geradas a partir do Inalador Comercial

Tabela D1 - Dados de distribuição de tamanho de partículas em porcentagem para diferentes concentrações de solução de NaCl - Diâmetro de partícula: 14,10 nm – 79,10 nm.

Concentração de partículas (%)					
Diâmetro da Partícula (nm)	Solução 0,01 g/L	Solução 0,05 g/L	Solução 0,1 g/L	Solução 0,5 g/L	Solução 2,0 g/L
14,10	0,80	0,22	0,07	0,02	0,00
14,60	0,94	0,31	0,12	0,03	0,00
15,10	1,11	0,42	0,18	0,03	0,00
15,70	1,26	0,56	0,26	0,05	0,00
16,30	1,41	0,70	0,34	0,06	0,00
16,80	1,57	0,85	0,43	0,08	0,01
17,50	1,69	1,01	0,55	0,12	0,01
18,10	1,78	1,17	0,67	0,15	0,02
18,80	1,96	1,35	0,80	0,19	0,03
19,50	2,09	1,55	0,93	0,24	0,04
20,20	2,30	1,74	1,10	0,31	0,05
20,90	2,49	1,98	1,27	0,39	0,07
21,70	2,69	2,15	1,47	0,47	0,11
22,50	2,82	2,32	1,64	0,57	0,14
23,30	2,88	2,47	1,83	0,66	0,19
24,10	2,95	2,62	2,01	0,77	0,24
25,00	3,01	2,79	2,19	0,90	0,31
25,90	3,06	2,92	2,36	1,04	0,40
26,90	3,10	2,97	2,57	1,19	0,49
27,90	3,14	3,01	2,71	1,34	0,59
28,90	3,11	3,09	2,85	1,51	0,70
30,00	3,08	3,13	2,95	1,65	0,83
31,10	3,05	3,16	3,01	1,80	0,96
32,20	3,02	3,14	3,07	1,98	1,12
33,40	2,97	3,11	3,10	2,12	1,26
34,60	2,94	3,06	3,13	2,25	1,41
35,90	2,86	2,99	3,12	2,37	1,57
37,20	2,79	2,93	3,12	2,51	1,73
38,50	2,68	2,86	3,06	2,61	1,89
40,00	2,60	2,80	3,03	2,72	2,05
41,40	2,50	2,68	2,95	2,80	2,19
42,90	2,37	2,59	2,87	2,87	2,37
44,50	2,25	2,47	2,77	2,88	2,49
46,10	2,12	2,38	2,68	2,94	2,62
47,80	1,98	2,25	2,57	2,94	2,72
49,60	1,85	2,14	2,46	2,94	2,82
51,40	1,73	2,03	2,36	2,94	2,94
53,30	1,59	1,91	2,24	2,92	3,02
55,20	1,46	1,78	2,12	2,88	3,05
57,30	1,34	1,67	2,00	2,81	3,06
59,40	1,20	1,55	1,89	2,73	3,10
61,50	1,08	1,42	1,78	2,63	3,09
63,80	0,96	1,32	1,66	2,53	3,05
66,10	0,84	1,21	1,55	2,43	3,00
68,50	0,74	1,11	1,43	2,33	2,93
71,00	0,63	1,01	1,32	2,23	2,86
73,70	0,55	0,92	1,21	2,10	2,79
76,40	0,46	0,82	1,11	1,98	2,69
79,10	0,40	0,73	1,02	1,87	2,57

Tabela D2 - Dados de distribuição de tamanho de partículas em porcentagem para diferentes concentrações de solução de NaCl - Diâmetro de partícula: 82,0 nm – 445,10 nm.

Concentração de partículas (%)					
Diâmetro da Partícula (nm)	Solução 0,01 g/L	Solução 0,05 g/L	Solução 0,1 g/L	Solução 0,5 g/L	Solução 2,0 g/L
82,00	0,32	0,65	0,93	1,74	2,46
85,10	0,27	0,57	0,84	1,63	2,32
88,20	0,22	0,50	0,76	1,52	2,20
91,40	0,18	0,44	0,69	1,41	2,06
94,70	0,15	0,38	0,62	1,31	1,93
98,20	0,12	0,33	0,56	1,20	1,80
101,80	0,10	0,29	0,50	1,11	1,68
105,50	0,08	0,24	0,45	1,02	1,56
109,40	0,06	0,21	0,39	0,94	1,44
113,40	0,05	0,17	0,35	0,86	1,33
117,60	0,04	0,15	0,31	0,79	1,22
121,90	0,03	0,12	0,26	0,72	1,12
126,30	0,02	0,10	0,23	0,65	1,02
131,00	0,02	0,09	0,19	0,60	0,93
135,80	0,01	0,07	0,16	0,54	0,84
140,70	0,01	0,06	0,14	0,49	0,76
145,90	0,01	0,05	0,12	0,44	0,69
151,20	0,01	0,04	0,10	0,39	0,61
156,80	0,01	0,03	0,08	0,35	0,55
162,50	0,00	0,03	0,07	0,32	0,49
168,50	0,00	0,02	0,06	0,28	0,44
174,70	0,00	0,02	0,05	0,25	0,39
181,10	0,00	0,01	0,04	0,22	0,35
187,70	0,00	0,01	0,03	0,20	0,31
194,60	0,00	0,01	0,03	0,17	0,27
201,70	0,00	0,01	0,02	0,15	0,24
209,10	0,00	0,01	0,02	0,13	0,21
216,70	0,00	0,00	0,01	0,12	0,19
224,70	0,00	0,00	0,01	0,10	0,16
232,90	0,00	0,00	0,01	0,08	0,14
241,40	0,00	0,00	0,01	0,07	0,12
250,30	0,00	0,00	0,01	0,06	0,10
259,50	0,00	0,00	0,00	0,05	0,09
269,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,07
278,80	0,00	0,00	0,00	0,03	0,06
289,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,05
299,60	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04
310,60	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04
322,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03
333,80	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
346,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
358,70	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
371,80	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
385,40	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
399,50	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
414,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
429,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
445,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabela D3 - Dados de distribuição de tamanho de partículas em partículas por cm^3 para diferentes concentrações de solução de NaCl - Diâmetro de partícula: 14,10 nm – 79,10 nm.

Diâmetro da Partícula (nm)	Concentração de partículas ($\#/\text{cm}^3$)				
	Solução 0,01 g/L	Solução 0,05 g/L	Solução 0,1 g/L	Solução 0,5 g/L	Solução 2,0 g/L
14,10	31708,53	11045,98	4537,54	1657,71	315,56
14,60	36877,23	15973,23	7943,13	2732,02	284,52
15,10	42500,60	21511,37	12243,87	3556,37	275,32
15,70	46067,43	28234,37	17113,67	4804,48	396,91
16,30	49712,53	35420,10	22752,07	6563,39	657,22
16,80	53620,67	43225,40	28843,13	8847,49	941,99
17,50	56701,77	50973,67	36999,47	12293,93	1628,63
18,10	59259,17	59413,53	45078,30	15768,37	2447,90
18,80	63789,50	68408,63	53331,03	20065,60	3542,31
19,50	65545,90	78480,07	61950,80	25760,77	5281,44
20,20	71135,80	88398,27	73516,30	32640,83	7363,87
20,90	75795,20	100346,27	85102,23	40952,07	10156,05
21,70	80246,80	109115,00	98113,60	49944,97	14058,65
22,50	83052,60	117905,67	109618,50	60092,40	18973,80
23,30	83907,93	125033,33	122046,67	69790,33	24627,09
24,10	84534,13	132919,33	134110,00	81694,20	31712,33
25,00	85889,47	141476,00	146246,00	95314,60	40468,70
25,90	86681,47	147894,67	157134,33	110287,33	51578,57
26,90	86231,03	150335,33	171888,33	126373,00	63630,53
27,90	85552,10	152426,33	180850,33	142060,33	76484,37
28,90	84302,67	156826,33	190339,00	159825,33	90250,40
30,00	83287,90	158463,33	196624,00	175005,00	106215,00
31,10	81742,07	159884,67	200599,33	190982,33	123825,20
32,20	80110,53	158996,33	204875,33	209424,00	142598,50
33,40	77969,33	157624,67	206734,67	224936,33	160602,70
34,60	77181,17	154753,00	209345,67	238902,33	178998,73
35,90	75370,73	151666,00	208717,67	251081,00	197881,00
37,20	73198,97	148528,33	208599,00	265912,00	217899,00
38,50	71065,90	144874,33	204467,67	276433,67	238405,33
40,00	68878,30	141735,00	202235,33	288111,33	258863,67
41,40	66614,20	136000,00	196837,67	296777,33	276371,33
42,90	63810,30	131441,33	191949,33	304264,67	297656,00
44,50	60301,97	125152,00	185242,00	305152,00	313359,00
46,10	56850,47	120500,33	179058,67	311918,67	329102,33
47,80	53584,97	114162,00	171715,33	311860,67	340200,33
49,60	50347,37	108699,00	164635,00	311796,33	351495,00
51,40	46958,90	102832,20	157747,00	311352,67	365694,67
53,30	43408,23	96846,50	150247,67	308903,33	374379,67
55,20	40233,63	90609,87	141910,00	304895,67	377539,67
57,30	36866,97	84747,97	133765,00	298148,00	377987,00
59,40	33612,40	78502,67	126417,67	289368,67	381765,67
61,50	30238,70	72131,97	118814,00	279110,00	379758,00
63,80	27319,20	66990,70	111309,43	268376,00	373840,67
66,10	23881,83	61413,80	103625,97	257572,00	367246,67
68,50	20977,10	56300,37	96012,37	246904,67	358408,33
71,00	17999,20	51189,20	88300,23	235802,33	348482,67
73,70	15540,10	46721,00	81077,93	223022,33	339060,00
76,40	13180,77	41809,37	74330,47	210623,00	327202,33
79,10	11061,58	37203,13	68234,73	197978,67	312502,00

Tabela D4 - Dados de distribuição de tamanho de partículas em partículas por cm^3 para diferentes concentrações de solução de NaCl - Diâmetro de partícula: 82,0 nm – 445,10 nm.

Diâmetro da Partícula (nm)	Concentração de partículas ($\#/\text{cm}^3$)				
	Solução 0,01 g/L	Solução 0,05 g/L	Solução 0,1 g/L	Solução 0,5 g/L	Solução 2,0 g/L
82,00	9250,29	33091,37	62127,83	184999,67	298165,00
85,10	7617,83	29052,43	56127,10	172963,33	281612,67
88,20	6311,92	25321,37	51057,80	160528,67	266360,67
91,40	5153,80	22310,47	46040,13	149034,00	248695,00
94,70	4287,10	19477,13	41676,90	138354,33	233259,00
98,20	3549,56	16803,87	37676,73	127441,00	217366,00
101,80	2914,69	14524,53	33593,93	117474,67	202845,67
105,50	2326,23	12235,13	29862,93	108292,33	187923,67
109,40	1878,57	10398,23	26420,13	99196,27	173582,00
113,40	1475,79	8773,34	23303,53	91372,87	160359,67
117,60	1158,99	7382,55	20436,13	83707,67	147023,33
121,90	933,86	6206,41	17626,97	76093,10	134365,33
126,30	699,16	5162,60	15177,40	69299,23	122153,33
131,00	588,23	4319,61	12909,90	63428,37	111163,77
135,80	432,22	3649,51	10819,32	57651,13	100877,57
140,70	347,70	2926,27	9227,29	51816,90	90740,70
145,90	278,05	2452,91	7816,53	46817,20	81631,20
151,20	191,01	2013,66	6381,44	41785,37	73110,17
156,80	151,39	1637,51	5438,19	37414,60	65638,40
162,50	114,45	1357,46	4535,25	33358,97	58550,63
168,50	100,81	1109,63	3865,07	29596,43	52225,13
174,70	65,92	892,45	3322,29	26482,17	46934,17
181,10	58,89	707,45	2698,79	23371,90	41709,50
187,70	36,46	584,18	2220,00	20780,83	36956,43
194,60	26,45	457,57	1823,66	18306,17	32402,20
201,70	28,73	353,19	1522,69	15796,90	28604,57
209,10	21,10	290,16	1304,79	13931,50	25025,83
216,70	19,00	235,99	992,21	12147,03	22020,47
224,70	15,38	185,43	810,32	10450,40	19205,20
232,90	12,12	132,30	600,75	8782,14	16467,90
241,40	9,16	104,21	476,67	7556,24	14360,50
250,30	7,27	87,08	376,48	6279,89	12116,60
259,50	10,05	62,14	283,94	5378,54	10413,32
269,00	6,34	54,83	237,28	4502,88	8875,74
278,80	4,55	32,58	224,98	3689,78	7425,73
289,00	5,14	37,39	180,46	3043,72	6204,24
299,60	5,48	26,90	129,34	2563,66	5213,50
310,60	3,73	21,70	96,45	2056,85	4146,81
322,00	8,84	26,55	99,23	1732,79	3475,01
333,80	4,37	19,32	70,92	1445,70	2799,57
346,00	8,24	20,37	64,87	1147,73	2219,71
358,70	4,56	17,05	42,34	953,02	1810,51
371,80	4,59	15,98	41,81	784,42	1502,08
385,40	5,69	19,63	41,18	650,95	1130,01
399,50	3,92	14,93	25,36	532,62	910,59
414,20	5,80	12,81	30,33	412,97	733,45
429,40	5,03	18,55	30,91	349,83	615,20
445,10	6,74	9,46	29,33	280,67	489,47

Tabela D5 – Dados de concentração total de partículas para as diferentes concentrações de solução de NaCl.

Concentração total de partículas ($\#/cm^3$)				
Solução 0,01 g/L de NaCl	Solução 0,05 g/L de NaCl	Solução 0,1 g/L de NaCl	Solução 0,5 g/L de NaCl	Solução 2,0 g/L de NaCl
2,63E+06	5,07E+06	6,68E+06	1,06E+07	1,23E+07