



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEPARAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS EM CAMPO ELÉTRICO**

Lucas Camargos Borges

Uberlândia - MG

2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEPARAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS EM CAMPO ELÉTRICO**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Dr. Fábio de Oliveira Arouca
Dr. Fran Sérgio Lobato

Uberlândia - MG

2020

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

B732
2020

Borges, Lucas Camargos, 1995-
Modelagem matemática da separação de nanopartículas em
campo elétrico [recurso eletrônico] / Lucas Camargos Borges. -
2020.

Orientador: Fábio de Oliveira Arouca.

Coorientador: Fran Sérgio Lobato.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.256>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Engenharia química. I. Arouca, Fábio de Oliveira, 1977-,
(Orient.). II. Lobato, Fran Sérgio, 1976-, (Coorient.). III.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091

Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 12/2020, PPGEQ				
Data:	28 de fevereiro de 2020	Hora de início:	14:00	Hora de encerramento:	15:35
Matrícula do Discente:	11822EQU012				
Nome do Discente:	Lucas Camargos Borges				
Título do Trabalho:	Modelagem matemática da separação de nanopartículas em campo elétrico				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Tecnologia de produção e separação de nanopartículas em aerossóis				

Reuniu-se na sala 1K228, *Campus* Santa Mônica, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Davi Leonardo de Souza - DEQ/UFTM; João Jorge Ribeiro Damasceno - PPGEQ/UFU; Fran Sérgio Lobato - FEQUI/UFU, coordenador e Fábio de Oliveira Arouca - PPGEQ/UFU, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Fabio de Oliveira Arouca, Professor(a) do Magistério Superior**, em 28/02/2020, às 15:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fran Sergio Lobato, Professor(a) do Magistério**

Superior, em 28/02/2020, às 15:40, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Davi Leonardo de Souza, Usuário Externo**, em

28/02/2020, às 15:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Jorge Ribeiro Damasceno, Professor(a) do**

Magistério Superior, em 28/02/2020, às 15:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1893465** e o código CRC **7B1A59AF**.

Dedico este trabalho ao meu Vô Gaspar, que com muito trabalho venceu o analfabetismo e construiu uma família com professores, advogados, engenheiros, futuros médicos e com seu primeiro mestre.

AGRADECIMENTOS

Ao fim de mais uma importante jornada da minha vida, há muitos a quem eu devo imensos agradecimentos e reconhecimentos. O destino final foi aqui alcançado, mas o mais importante foi o caminho percorrido, com os seus obstáculos que foram vencidos e as amizades que foram formadas.

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por todas as bênçãos que ele proporcionou em minha vida. Por todas as portas que foram abertas e obstáculos que foram superados que me permitiram chegar aonde cheguei. Os momentos de dúvidas e incertezas foram muitos, mas o Senhor sempre me iluminou e guiou para que eu pudesse permanecer firme em busca de meus objetivos.

Agradeço aos meus pais por todo amor e carinho a mim dedicados, por estarem sempre ao meu lado comemorando em minhas vitórias e consolando-me em minhas derrotas, ajudando-me a extrair o máximo aprendizado em cada situação. Foi graças a incrível educação que eles me proporcionaram que eu pude construir um caminho sólido para realizar meus sonhos. Todo o suor derramado por eles derramado mais uma vez foi o motor que me permitiu conquistar o que conquistei.

Agradeço aos meus orientadores Fábio de Oliveira Arouca e Fran Sérgio Lobato por terem confiado a mim um tema desafiador que me permitiu aprofundar o meu conhecimento em diferentes áreas, além de permitir que tivesse uma experiência gratificante ao redigir este trabalho. Agradeço a ambos por toda a tutela, disponibilidade e compreensão em todas as etapas deste projeto, sempre me auxiliando e me guiando na direção correta. Mais uma vez podemos trabalhar juntos e o resultado obtido foi certamente enriquecedor.

Agradeço também as colegas Eduarda Camargo e Thais Gomes por terem compartilhado suas experiências sem as quais este trabalho não poderia ter sido escrito.

Aos meus irmãos, Luciano e Raquel, também deixo meus agradecimentos. Ao mesmo tempo em que somos tão diferentes, conseguimos manter o respeito e admiração, o que nos torna tão unidos e prontos para defender e auxiliar um ao outro em qualquer situação. Amo muito vocês e obrigado por estarem sempre ao meu lado.

Aos meus avós paternos Sebastião (*in memoriam*) e Wanda (*in memoriam*) e maternos Gaspar (*in memoriam*) e Conceição, deixo meus agradecimentos por tudo que me ensinaram,

conversas que tivemos e amor que compartilhamos. Ao fim deste desafio, torno-me o primeiro da família ao obter o título de mestre, e todas as conquistas que pude alcançar foi porque no passado vocês conquistaram coisas ainda maiores.

Por fim, agradeço ainda a todos as amizades que pude construir ao longo deste mestrado e pelos velhos laços da graduação que pude manter durante mais esta jornada. O caminho nunca é fácil, mas com amigos os objetivos finais podem se tornar maiores.

"A maior escala é a Escola da Vida"

Vovô Gaspar

RESUMO

Nas últimas décadas, tem sido observado um interesse crescente no estudo de nanotecnologia aplicada a sistemas de engenharia e áreas afins. Isto se deve às inúmeras aplicações que podem ser desenvolvidas, dentre as quais pode-se citar o emprego nas indústrias químicas e farmacêuticas, em processos de separação e em diferentes campos da medicina. Assim, caracterizar uma corrente de nanopartículas (NPs) no que tange a sua distribuição de tamanho de partícula é de fundamental relevância para que se possa entender como estas podem interferir no cotidiano das pessoas. Para esta finalidade, um dos equipamentos utilizados é Analisador de Mobilidade Elétrica (do inglês *Differential Mobility Analyzer*, DMA). De forma geral, o DMA baseia-se na técnica de mobilidade elétrica, a qual consiste em separar partículas carregadas com uma determinada carga ao atravessar um campo elétrico específico. Assim, para cada tamanho de partículas percorrendo o equipamento, uma diferente trajetória é observada, sendo que somente as partículas com uma determinada faixa de tamanhos serão coletadas na fenda de classificação do DMA, obtendo uma corrente de aerossol monodisperso, a partir de uma corrente polidispersa na entrada do equipamento. Diante do que foi apresentado, o objetivo principal deste trabalho é propor uma metodologia sistemática para a caracterização da corrente de aerossóis na entrada de dois equipamentos DMAs, projetados e construídos na FEQUI/UFU, via formulação e resolução de um problema inverso usando o algoritmo de Evolução Diferencial (ED). Para isto, foram considerados os resultados experimentais reportados por Gomes (2018) e Camargo (2019) para diferentes concentrações salinas no aerossol polidisperso, os quais foram avaliados utilizando metodologias presentes na literatura, bem como novas abordagens propostas neste estudo. Os resultados obtidos mostraram que os dispositivos DMAs utilizados puderam ser tratados a partir dos modelos propostos, identificando o potencial destes equipamentos para serem adotados como alternativa a equipamentos comerciais; bem como o potencial de convergência da ferramenta ED para uma mesma solução a partir de diferentes inicializações. Além disso, um dos modelos adotados foi capaz de estimar a distribuição de tamanhos de partículas para uma dada concentração intermediária no aerossol de entrada a partir das informações de outras duas concentrações.

Palavras-chave: Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA), Classificação de Partículas, Evolução Diferencial, Modelos Lineares e Não Lineares, Predição de Parâmetros.

ABSTRACT

In recent decades, has been a growing interest in study of nanotechnology applied to engineering systems and related fields. This is due to numerous applications that can be developed, including employment in chemical and pharmaceutical industries, in separation processes and in different fields of medicine. Thus, characterizing a nanoparticle stream with respect to its particle size distribution has fundamental importance in order to understand how they may interfere with people's daily lives. For this purpose, one of the used devices is the Differential Mobility Analyzer (DMA). In general, DMA is based on electric mobility technique, which consists in separating charged particles with a certain charge when crossing a specific electric field. Thus, for each particle size running through the equipment, a different profile is observed, and only particles with a certain size range will be collected in the DMA classification slit, obtaining a monodisperse aerosol stream from a polydisperse stream at the equipment entrance. The main objective of this study is to propose a systematic methodology for the characterization of the aerosol flow at entrance of two DMAs equipment, designed and built at FEQUI/UFU, by formulating and solving an inverse problem using the Differential Evolution (DE) algorithm. For this, the experimental data reported by Gomes (2018) and Camargo (2019) for different saline concentrations in polydispersed aerosol were considered, which were treated using methodologies present in literature, as well as new approaches proposed in this study. The results showed that the DMA devices used could be treated by the proposed models, identifying the potential of these devices to be adopted as an alternative to commercial equipment; as well as the convergence potential of the DE tool for the same solution from different runs. In addition, one of the adopted models showed the ability to estimate the particle size distribution for a given inlet aerosol intermediate concentration from information of two other concentrations.

Key-words: Differential Mobility Analyzer (DMA), Particle Classification, Differential Evolution, Linear and Nonlinear Models, Parameters Prediction.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
Capítulo 1 INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 APLICAÇÕES E IMPACTOS DAS NANOPARTÍCULAS	7
2.1.1 SEPARAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS	11
2.2 AEROSSOL: CONCEITOS E FUNDAMENTOS RELEVANTES	13
2.2.1 PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS DO AEROSSOL: MOBILIDADE ME- CÂNICA	14
2.2.2 PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS DO AEROSSOL: MOBILIDADE ELÉ- TRICA	17
2.2.3 CARREGAMENTO ELÉTRICO DE AEROSSÓIS	18
2.3 CLASSIFICADORES DE MOBILIDADE ELÉTRICA	23
2.3.1 ANALISADOR DE MOBILIDADE DIFERENCIAL	27
2.3.2 OUTROS EQUIPAMENTOS	29
2.4 DMA: CONCEITOS E FUNCIONAMENTO	30
2.4.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO DMA	30
2.4.2 COMPONENTES DA VELOCIDADE DA PARTÍCULA	32
2.4.3 FUNÇÃO DE TRANSFERÊNCIA	33
2.4.4 DIÂMETRO DA PARTÍCULA COLETADA	37
2.4.5 BALANÇO DE MOBILIDADE	40
2.5 MODELOS DE FUNÇÃO DE TRANSFERÊNCIA NÃO IDEAIS	42
2.5.1 FUNÇÃO DE TRANSFERÊNCIA TRIANGULAR DE MARTINSSON	43
2.5.2 FUNÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE STOLZENBURG	45
2.5.3 EQUAÇÃO DE LANGEVIN	47
2.6 OTIMIZAÇÃO E PROBLEMA INVERSO	50
2.6.1 FORMULAÇÃO DE UM PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO	50
2.6.2 CLASSIFICAÇÃO DOS MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO	51
2.6.3 PROBLEMA INVERSO	53

2.6.4 ALGORITMO DE EVOLUÇÃO DIFERENCIAL	54
2.7 UNIDADE EXPERIMENTAL	60
2.7.1 ANALISADORES DE MOBILIDADE DIFERENCIAL (DMA1 E DMA2) .	61
2.7.2 FILTROS DE PURIFICAÇÃO DE AR	65
2.7.3 ATOMIZADOR COMERCIAL	65
2.7.4 SECADOR DE DIFUSÃO	66
2.7.5 MEDIDORES DE VAZÃO	66
2.7.6 FONTE NEUTRALIZADORA E FONTE DE ALTA TENSÃO	66
2.7.7 CONTADOR DE PARTÍCULAS	67
2.7.8 SOLUÇÕES DE NaCl	67
2.8 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	68
Capítulo 3 METODOLOGIA	70
3.1 PROPOSTAS PARA A MODELAGEM DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO	70
3.1.1 FUNÇÃO DE TRANSFERÊNCIA COM FATOR DE CORREÇÃO η	71
3.1.2 FUNÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE ORDEM- N	72
3.1.3 PROCEDIMENTO NUMÉRICO	72
Capítulo 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
4.1 DMA1: RESULTADOS OBTIDOS	74
4.1.1 EXPERIMENTAL VS. TEÓRICO	74
4.1.2 FATOR DE CORREÇÃO DA FUNÇÃO DE TRANSFERÊNCIA	77
4.1.3 PREDIÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE UMA CONCENTRAÇÃO INTERME- DIÁRIA	78
4.2 DMA2: RESULTADOS OBTIDOS	81
Capítulo 5 CONCLUSÕES	87
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS	89

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Forças sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sob ação da gravidade	15
Figura 2.2 – Forças sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sob ação de uma força elétrica	17
Figura 2.3 – Distribuição de vazões no DMA	31
Figura 2.4 – Seção transversal do DMA	33
Figura 2.5 – Representação da função transferência do analisador de mobilidade	35
Figura 2.6 – Conceito de FWHM	36
Figura 2.7 – Relação entre <i>FWHM</i> e a largura da base do triângulo	39
Figura 2.8 – Classificação de nanopartículas por mobilidade elétrica	40
Figura 2.9 – Classificação dos modelos de função de transferência abordados	43
Figura 2.10–Efeito dos parâmetros μ e λ na função de transferência	44
Figura 2.11–Problemas Diretos e Inversos	53
Figura 2.12–Fundamentação teórica do algoritmo de Evolução Diferencial	55
Figura 2.13–Representação do processo de cruzamento binomial	58
Figura 2.14–Representação do processo de cruzamento exponencial	58
Figura 2.15–Unidade experimental de classificação de partículas	62
Figura 2.16–DMA1 projetado e construído pela FEQUI/UFU	63
Figura 2.17–DMA2 projetado e construído pela FEQUI/UFU	64
Figura 2.18–Vista superior (a) e inferior (b) do DMA2 projetado	65
Figura 4.1 – Resultados experimentais e modelo teórico para o aerossol monodisperso para concentração salina de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$	75
Figura 4.2 – Resultados experimentais e modelo teórico para o aerossol monodisperso para concentração salina de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$	75
Figura 4.3 – Resultados experimentais e modelo teórico para o aerossol monodisperso para concentração salina de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$	76
Figura 4.4 – Resultados experimentais, modelo teórico e teórico otimizado para o aerossol monodisperso para concentração salina de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$	79
Figura 4.5 – Resultados experimentais, modelo teórico e teórico otimizado para o aerossol monodisperso para concentração salina de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$	79

Figura 4.6 – Resultados experimentais, modelo teórico e teórico otimizado para o aerosol monodisperso para concentração salina de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$	80
Figura 4.7 – Comportamento predito para a concentração salina de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ com base nas concentrações de $0,1$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$	81
Figura 4.8 – Função de Transferência Triangular e Ordem- N para $C = 0,01 \text{ g.L}^{-1}$. . .	85
Figura 4.9 – Função de Transferência Triangular e Ordem- N para $C = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$	85
Figura 4.10–Função de Transferência Triangular e Ordem- N para $C = 0,2 \text{ g.L}^{-1}$	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparação dos Métodos de Separação	12
Tabela 2.2 – Distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann em partículas de aerossol bipolarmente carregadas	21
Tabela 2.3 – Coeficientes do modelo de distribuição bipolar de Wiedensohler	22
Tabela 2.4 – Distribuição de cargas de equilíbrio, segundo Wiedensohler, em partículas carregadas bipolarmente	23
Tabela 2.5 – Representação das estratégias do algoritmo de Evolução Diferencial	60
Tabela 2.6 – Dados para a operação do DMA1 e DMA2	68
Tabela 3.1 – Modelos para o processo de separação de partículas adotados	70
Tabela 4.1 – Parâmetros estimados para o Fator de Correção η para cada concentração salina	78
Tabela 4.2 – Parâmetros estimados para o Fator de Correção η , considerando duas dife- rentes concentrações	80
Tabela 4.3 – Parâmetros estimados através da estratégia ED para cada concentração de aerossol polidisperso	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACLDMA	Analisador de Mobilidade Diferencial de Tamanho de Coluna Ajustável (<i>Adjustable- Column Length Differential Mobility Analyzer</i>)
CDMA	Analisador de Mobilidade Diferencial Cilíndrico (<i>Cylindrical Differential Mobility Analyzer</i>)
CFD	Fluidodinâmica Computacional (<i>Computational Fluid Dynamics</i>)
CNTs	Nanotubos de Carbono (<i>Carbon Nanotubes</i>)
CPC	Contador de Partículas por Condensação
DB	Bateria de Difusão (<i>Diffusion Battery</i>)
DMA	Analisador de Mobilidade Diferencial (<i>Differential Mobility Analyzer</i>)
DMPS	Amostrador de Partículas por Mobilidade Diferencial (<i>Differential Mobility Particle Sizer</i>)
DMS	Espectrômetro de Mobilidade Diferencial (<i>Differential Mobility Spectrometer</i>)
EAA	Analisador de Aerossol Elétrico (<i>Electrical Aerosol Analyser</i>)
EAS	Espectrômetro de Aerossol Elétrico (<i>Electrical Aerosol Spectrometer</i>)
ED	Evolução Diferencial
EEPS	Classificador de Partículas por Máquina de Exaustão (<i>Engine Exhaust Particle Sizer</i>)
ELPI	Impactador Eletrostático de Baixa Pressão (<i>Electrostatic Low-Pressure Impactor</i>)
ESF	Fundação Europeia da Ciência (<i>European Science Foundation</i>)
FAS	Espectrômetro de Aerossol Rápido (<i>Fast Aerosol Spectrometer</i>)
FFF	Fracionamento de Fluxo de Campo (<i>Field-Flow Fractionation</i>)
HDC	Cromatografia Hidrodinâmica (<i>Hydrodynamic Chromatography</i>)
Mini-cyDMA	Mini Analisador de Mobilidade Diferencial Cilíndrico (<i>Miniature Cylindrical Differential Mobility Analyzer</i>)

OSHA	Administração de Segurança e Saúde Ocupacional (<i>Occupational Safety and Health Administration</i>)
RDMA	Analisador de Mobilidade Diferencial Radial (<i>Radial Differential Mobility Analyzer</i>)
SEM	Microscópio Eletrônico de Varredura (<i>Scanning Electron Microscope</i>)
SMPS	Classificador de Partículas por Mobilidade de Varredura (<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>)
TSI	<i>Thermo-Systems Engineering Co.</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área
A_e	Área da Seção Externa
A_i	Área da Seção Interna
B	Mobilidade Mecânica
C	Fator de Correção de Cunningham (Equação 4.1)
C	Concentração Salina
C_1, C_2	Limites do Fator de Correção de Cunningham na Banda de Mobilidade
CR	Probabilidade de <i>Crossover</i>
d_p	Diâmetro da Partícula
d_p^*	Diâmetro da Partícula no Ponto Média
d_{p1}, d_{p2}	Limites de Diâmetro de Partícula na Banda de Mobilidade
e	Carga do Elétron ou Carga Elementar
E	Campo Elétrico
F	Taxa de Perturbação
F_D	Força de Arraste
F_E	Força Elétrica
F_G	Força Gravitacional ou Força Peso
F_k	Força Externa
FO	Função Objetivo
$FWHM$	Largura à Meia Altura (<i>full width at half maximum</i>)
g	Aceleração da Gravidade
G, I	Parâmetros do Modelo de Stolzenburg
h	Altura
k	Constante de Boltzmann

K_n	Número de Knudsen
L	Comprimento da Região de Separação
M	Massa Molar do Ar (Equação 2.7)
M	Número de Dados Experimentais (Equação 3.5)
n	Número de Cargas Elementares
N_i	Concentração de Partículas na Entrada
N_o	Concentração de Partículas na Saída
N_1, N_2	Número de Parâmetros Desconhecidos
P	Pressão
Q	Vazão Volumétrica
Q_{poly}	Vazão de Entrada de Aerossol Polidisperso
Q_{mono}	Vazão de Saída de Aerossol Monodisperso
Q_{sh}	Vazão de Entrada de Ar de Invólucro (ou de Diluição)
Q_{exc}	Vazão de Saída de Aerossol de Excesso
r_e	Raio externo
r_i	Raio interno
R	Constante Universal dos Gases
T	Temperatura
t_r	Tempo para Percorrer o Espaço Anular do DMA
t_z	Tempo para Percorrer a Distância L
U	Velocidade do Fluido no Local da Partícula
V	Tensão Elétrica
v_r	Velocidade Radial
v_t	Velocidade Terminal
v_{ts}	Velocidade Terminal de Sedimentação
v_{te}	Velocidade Terminal Eletrostática

v_z	Velocidade Axial
x	Vetor de Variáveis de Projeto
X_k	Força Aleatória
Z_0	Mobilidade Elétrica no Ponto Médio
Z_p, \tilde{Z}_p	Mobilidade Elétrica da Partícula
Z_p^*	Mobilidade Elétrica da Partícula no Ponto de Referência
Z_{p1}, Z_{p2}	Limites da Banda de Mobilidade
#	Número de Partículas

Símbolos Gregos

$\beta, \delta, \kappa, \sigma$	Parâmetros do Modelo de Stolzenburg
β_f	Constante de Fricção
γ	Parâmetros do Modelo de Stolzenburg (Equação 2.48)
γ	Coeficiente de Viscosidade do Meio (Equação 2.52)
ϵ_0	Permissividade do vácuo
θ	Largura à Meia Altura Relativa (<i>relative full width at half maximum</i>)
η	Fator de Correção da Função de Transferência
λ	Caminho Livre Médio das Moléculas em um Gás (Equação 2.7)
λ	Parâmetro de Perda de Martinsson (Equação 2.41)
μ	Viscosidade (Equação 2.1)
μ	Parâmetro de Ampliação de Martinsson (Equação 2.41)
ξ	Força Aleatória de Langevin
Ω	Função de Transferência

1 INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, os engenheiros lidam com problemas em que a ordem de grandeza das variáveis em análise é representada em escala métrica. No entanto, nos últimos anos, o estudo de problemas em escala nanométrica (10^{-9} m) tem atraído a atenção de pesquisadores de diferentes áreas da ciência. Isto se deve ao grande número de aplicações que podem ser desenvolvidas a partir da abordagem de problemas com esta dimensão, dentre os quais pode-se citar a sua aplicabilidade na medicina (tratamento de doenças respiratórias e carcinomas), no controle de poluição, na informática, na engenharia, nas atividades agropecuárias, no transporte, na telecomunicação, na indústria farmacêutica, na preservação ambiental e no desenvolvimento de novos materiais (Fronza et al., 2007).

Segundo Longo (2004), a nanotecnologia é a ciência utilizada para descrever a criação, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica. Assim, no campo das engenharias, a nanotecnologia surgiu com uma revolução tecnológica, tornando-se uma área promissora e inovadora, através do controle e manipulação de átomos e moléculas (Carles; Hermosilla, 2008). Por essa razão, cientistas e pesquisadores usam-na para criar materiais inovadores e de baixo custo, além de dispositivos e sistemas com propriedades únicas (Cuadros et al., 2009).

Quanto ao tamanho, Ferreira et al. (2012) definiu as nanopartículas como estruturas microscópicas com diâmetros inferiores a 100 nm, criadas por processos físicos ou químicos e com propriedades muitas vezes diferentes das observadas em macro escala. Entretanto, tal faixa de tamanho não é consenso entre os pesquisadores. Para Preining (2018), as partículas que recebem o prefixo nano possuem diâmetros entre 1 nm e 20 nm, sendo que abaixo do limite inferior não há mais partículas, e sim átomos e moléculas. Já Hinds (1999) considerou como nanopartículas aquelas que possuem diâmetro inferior a 50 nm, enquanto Amaral (2010) adotou 1000 nm ou 1 μ m como limite superior.

Na crescente disputa global por inovação e domínio de tecnologias de ponta, a nanotecnologia é uma área em potencial e alvo de diversos trabalhos científicos. Ela representa um conjunto de ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação que se baseiam nas propriedades especiais que a matéria exhibe quando organizada a partir de estruturas com dimensões na escala nanométrica (Hia; Nasir, 2011). Destaca-se que, ao atingirem dimensões tão ínfimas, as partículas adquirem extrema facilidade de penetração, devido a sua massa quase desprezível e tamanho muitas vezes menor que os obstáculos que venha a atravessar (Dalcin, 2013). Além disso,

apresentam características mecânicas, ópticas, magnéticas e químicas peculiares e diferentes da matéria em nível macroscópico, atribuídas frequentemente ao seu volume e sua elevada área superficial específica, dada pela área total de superfície por unidade de massa (Quina, 2017).

Tais características explicam o interesse crescente na aplicação de nanopartículas em diversas áreas. Dentre essas aplicações, pode-se citar o uso de nanopartículas de TiO_2 para aumentar a eficiência das células solares (Koo et al., 2008); nanomateriais como transportadores de medicamentos diretamente para o local alvo (Uthra; Vasanthakumari, 2015); armazenamento de gases dentro de nanomateriais (Adisa et al., 2011); ultrafiltração e dessalinização da água do mar (Chan, 2013); nanomateriais como cátodos mais eficientes para baterias de Li-íon (Bhardwaj et al., 2010); armazenamento de hidrogênio em estruturas de grafeno (Chan; Hill, 2011); aumento da resistência mecânica dos materiais com a incorporação de nanomateriais em sua estrutura (Schaefer; Justice, 2007); e usos de nanofluidos (fluidos com nanopartículas) com objetivo de aumentar a lubrificação de peças metálicas e a troca térmica (Kleinstreuer; Xu, 2016).

Quanto a geração, Purohit et al. (2017) dividiram as nanopartículas em três categorias: geração natural (cinza vulcânicas, bactérias magnetotáticas, minerais, etc.), acidental (resíduos de processos industriais) e projetadas (metais, nanotubos de carbono, semicondutores, pontos quânticos, óxidos metálicos, etc.). As nanopartículas de origem natural apresentam estruturas e distribuição pelo meio ambiente aleatórias, enquanto as projetadas são em maioria nanomateriais puros e com tamanho uniforme.

Com relação a essa síntese das nanopartículas, Khan et al. (2017) as dividiram em duas abordagens principais: síntese destrutiva ou construtiva. Na primeira, uma peça grande de dado material é dividida ou fatiada para criar nanopartículas desse material. Os métodos adotados nessa síntese são moagem mecânica, desgaste químico, pulverização e eletro explosão. Já a segunda é feita com o crescimento e montagem de unidades em nível atômico para gerar uma nanoestrutura controlada. Como exemplo desse processo há a técnicas de aglomeração de átomos e moléculas e síntese biológica através de bactérias, leveduras, fungos e algas (Khan et al., 2017). O primeiro método é preferível para aplicações industriais, enquanto o segundo é aconselhável quando se deseja nanoestruturas com precisão atômica (Purohit et al., 2017). As propriedades associadas a nanoestrutura variam conforme a rota e os precursores adotados para a síntese (Iqbal et al., 2012).

Com base em suas propriedades físico-químicas e composição, Khan et al. (2017) classificaram as nanopartículas da seguinte forma:

- à base de carbono: fuleranos e nanotubos como principais exemplos. Os fuleranos são de grande interesse comercial devido a sua condutividade elétrica, estrutura, afinidade eletrônica e versatilidade. Já os nanotubos de carbono (carbon nanotubes, CNTs) são estruturas semelhantes a folhas de grafite enroladas sobre si mesmas, com aplicações em diferentes nanocompósitos;
- metálicas: partículas compostas por metais com propriedades ópticas, elétricas e magnéticas únicas. Por exemplo, nanopartículas revestidas de ouro amplamente utilizadas para obter imagens em microscópios eletrônicos de varredura (*Scanning Electron Microscope*, SEM) com maior qualidade;
- cerâmicas: sólidos inorgânicos não metálicos, sintetizados via aquecimento e sucessivos resfriamentos, com aplicações em catálise, fotocatalise e fotodegradação de corantes (Thomas et al., 2015);
- semicondutoras: possuem propriedades entre metais e não metais, com aplicações em equipamentos eletrônicos, principalmente;
- poliméricas: partículas orgânicas, normalmente, como formato de nanoesferas ou nanocápsulas, em sua maioria. Possuem aplicações como transportadores de medicamentos diretamente o local alvo de tratamento (Abdellah; Abouelmagd, 2016);
- à base de lipídios: são nanopartículas com frações lipídicas e usadas em muitas aplicações biomédicas, como transportadores de medicamentos e no tratamento contra o câncer (Gujrati et al., 2014).

Quanto ao formato, as nanopartículas podem ser esféricas ou não. Uma partícula esférica pode ser descrita utilizando apenas uma medida, o diâmetro. Enquanto que partículas não esféricas podem ser descritas adotando múltiplas medidas de comprimento e largura, o que torna a abordagem para partículas não esféricas bastante complexa. Portanto, muitas técnicas adotam um diâmetro esférico equivalente. Apesar de simplista e não tão precisa, o formato das partículas geradas na maioria dos processos industriais é tal que assumir a esfericidade unitária não causa grandes problemas (Horiba, 2017).

As nanopartículas podem ser emitidas para a atmosfera via processos naturais, como erupções vulcânicas, ou através da ação humana, a citar a emissão de gases, a qual aumentou consideravelmente nos últimos anos (Gomes, 2018). Uma vez no ambiente, um importante conceito surge para descrever a suspensão de partículas no ar: o aerossol. Segundo Fuchs (1964), a atmosfera terrestre é um aerossol, isto é, uma mistura de partículas líquidas ou sólidas suspensas em um gás.

No cenário crescente das aplicações da nanotecnologia, a formação dos aerossóis é fator central para o seu desenvolvimento, proporcionando uma rota eficiente para a síntese de nanopartículas, com controle de tamanho, composição e morfologia (Flagan, 2008).

Como as nanopartículas são constantemente emitidas para a atmosfera, torna-se fundamental a caracterização dos aerossóis em virtude dos riscos inerentes de contaminação. Essa caracterização pode ser feita pelo tamanho, forma e conteúdo químico das partículas que o compõem, além da distribuição de tamanho de partícula, que desempenha papel central na física e na química desses aerossóis (Camargo, 2019).

Com relação ao tamanho das partículas presentes nos aerossóis, ele podem ser classificados em monodispersos, quando estas apresentam um mesmo tamanho, ou em polidispersos, quando as partículas presentes apresentam diferentes diâmetros, que podem variar em mais de uma ordem de grandeza (Gomes, 2018). Segundo Colbeck e Lazaridis (2014), aerossóis monodispersos são extremamente raros na natureza. Ademais, são úteis em diversas aplicações, como para testes em filtros, estudo da dependência entre tamanho de partícula e suas propriedades e calibração de instrumentos de medição de aerossóis (Arefin et al., 2017; Lind et al., 2010).

De acordo com Flagan (2008), a análise de mobilidade diferencial é a técnica primária para determinar essa distribuição para partículas com diâmetro inferior a $1\ \mu\text{m}$. Essa técnica consiste em separar partículas carregadas com uma determinada carga ao atravessar um campo elétrico específico. Essa separação é realizada em equipamentos comerciais chamados de Analisadores de Mobilidade Elétrica ou DMA (*Differential Mobility Analyzer*). Nesses equipamentos, um campo elétrico formado entre os eletrodos presentes no mesmo faz com que partículas carregadas movam-se de acordo com sua mobilidade elétrica, a qual está relacionada com o tamanho dessa partícula, sendo então coletadas ao final do equipamento (Intra; Tippayawong, 2009). Dessa forma, o DMA é capaz de separar, a partir de uma corrente de aerossol polidispersa que adentra o equipamento, uma faixa específica de tamanhos de partícula: a corrente

monodispersa. É importante ressaltar que o termo monodisperso pressupõe um aerossol com partículas de um único diâmetro (desvio padrão nulo). Assim, destaca-se que na realidade o DMA é capaz de produzir uma corrente polidispersa com um pequeno desvio padrão, e desse modo, neste trabalho o uso do termo "monodisperso" para se referir a essa corrente é uma aproximação aceitável.

Este equipamento pode ser utilizado no estudo de partículas atmosféricas, de nucleação ou condensação, de toxicologia por inalação, síntese de materiais, medição da qualidade do ar, monitoramento ambiental de nanopartículas, entre outros (Flagan, 2008; Ferreira et al., 2012).

Nesse cenário, alguns trabalhos já foram conduzidos pelo Laboratório de Tecnologia de Nanoaerossóis da FEQUI/UFU referentes ao assunto de classificação de partículas por mobilidade diferencial. Em ordem cronológica, Dalcin (2013) projetou e construiu um DMA com tecnologia própria da FEQUI/UFU, avaliando o seu desempenho. Camargo (2015), trabalhou com o equipamento projetado por Dalcin (2013), objetivando melhorar o seu desempenho, além de produzir um aerossol monodisperso, a partir de diferentes concentrações na entrada do equipamento. Gomes (2018) estudou o atomizador comercial utilizado na produção do aerossol polidisperso deste DMA, verificando sua capacidade de produzir concentrações uniformes de partículas ao longo do tempo. Por fim, recentemente, Camargo (2019) projetou e construiu um novo DMA, com altura de coluna menor que o dispositivo anterior, também com tecnologia própria da FEQUI/UFU, com foco na separação de partículas ainda menores, buscando avaliar seu desempenho, junto a um contador de partículas, e comparando o funcionamento do conjunto com o de um equipamento comercial.

Do ponto de vista matemático, embora a literatura apresente estudos de caso envolvendo a aplicação do DMA, pouco se sabe sobre a modelagem da separação da corrente de aerossol polidisperso e, conseqüentemente, da corrente monodispersa (Camargo, 2015).

Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo principal propor uma metodologia sistemática para a modelagem da separação de nanopartículas em campo elétrico nestes dois DMAs projetados e construídos pelo Laboratório de Tecnologia de Nanoaerossóis da FEQUI/UFU (assim, ao longo do texto, o termo DMA1 se refere ao DMA de maior altura de coluna, e DMA2, ao de menor altura de coluna), de modo que, a partir das informações da corrente de saída monodispersa, possa-se prever a distribuição de tamanhos da corrente de entrada. Para essa finalidade, foi proposto e resolvido um problema inverso considerando o

algoritmo de evolução Diferencial (ED) como ferramenta de otimização e os resultados experimentais obtidos por Gomes (2018), para o DMA1, e por Camargo (2019), para o DMA2. Dessa forma, para os objetivos deste trabalho, foram consideradas como nanopartículas estruturas com diâmetro de até 250 nm, tamanho máximo utilizado nos citados trabalhos.

Além deste, os objetivos específicos foram:

- Avaliar diferentes modelos para a representação da distribuição do tamanho de partículas;
- Verificar a influência da concentração inicial da solução de NaCl utilizada na corrente de aerossol polidisperso nos modelos propostos.
- Propor uma metodologia para prever o perfil de concentração de uma corrente de aerossol monodisperso.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2, tem-se a Revisão Bibliográfica deste projeto, abordando os conceitos e as teorias pertinentes ao entendimento do que foi proposto. No Capítulo 3 é apresentada a metodologia empregada nesse estudo. No Capítulo 4, os resultados obtidos são apresentados e discutidos. Finalmente, no Capítulo 5, foi feita a conclusão do projeto, resgatando os principais resultados obtidos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo serão abordados temas de grande relevância para o desenvolvimento e entendimento do projeto realizado. Nesse sentido, serão apresentados novos conceitos e suas definições, além de trabalhos recentes e relevantes ao assunto tratado. Portanto, este capítulo resgatará as possibilidades de aplicação da nanotecnologia, bem como seus impactos; os conceitos e propriedades dos aerossóis; os classificadores de mobilidade elétrica e os fundamentos por trás de seu funcionamento; e, por fim, a formulação e resolução de problemas inversos através do algoritmo de Evolução Diferencial (ED).

2.1 APLICAÇÕES E IMPACTOS DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas podem ser utilizadas em diferentes áreas, como na indústria de cosméticos, integrando novos produtos, indústria farmacêutica, na tecnologia da informação e comunicação, na indústria automobilística, na síntese química, na purificação da água, em aplicações elétricas e magnéticas, na indústria alimentícia e na biotecnologia (Purohit et al., 2017).

Na indústria alimentícia, as nanopartículas são utilizadas para aprimorar o acondicionamento dos produtos, aumentando a vedação das embalagens e reduzindo o gasto com matérias primas. Ademais, alimentos frescos e vegetais podem ser protegidos de odores, umidade e gases através do uso de nanopelículas comestíveis (Purohit et al., 2017). Segundo Purohit et al. (2017), já existem muitos produtos alimentícios disponíveis no mercado que contêm nanopartículas de nutracêuticos (nutrientes específicos presentes nos alimentos com capacidade de tratar doenças) em cápsulas e nanocápsulas de sabores.

Além disso, o potencial antimicrobiano que algumas nanopartículas possuem torna importante suas aplicações na indústria alimentícia. De acordo com Hajipour et al. (2012) essa característica das nanopartículas possui ainda mais potencial que os compostos orgânicos, os quais possuem relativa toxicidade aos sistemas biológicos. Ademais, esse caráter antimicrobiano torna também viável a aplicação dessas partículas na medicina e tratamento da água.

Com relação a medicina, as importantes aplicações da nanotecnologia levou a criação do termo nanomedicina para descrever o uso dessa nova vertente tecnológica na área da saúde. A Fundação Europeia da Ciência (*European Science Foundation*, ESF) define-a como a ciência e a tecnologia capazes de diagnosticar, tratar e prevenir doenças e lesões traumáticas, aliviar a

dor, além de preservar e melhorar a saúde, adotando para tal ferramentas moleculares e conhecimento molecular do corpo humano (ESF, 2004). Salata (2004) citou diferentes áreas em que as nanopartículas podem atuar, a citar marcação biológica fluorescente, purificação de moléculas e células biológicas, engenharia de tecidos, biochips em nanoescala, sondas de DNA, materiais de substituição óssea, tecidos antimicrobianos e tecnologia microcirúrgica.

Ainda na medicina, uma importante aplicação das nanopartículas e que tem gerado inúmeros trabalhos científicos é a distribuição de medicamentos (*drug delivery*), a qual tem a possibilidade de entregar medicamentos na dosagem ótima e diretamente no local desejado, reduzindo efeitos colaterais e contribuindo para a recuperação do paciente (Alexis et al., 2008). Como exemplo dessa aplicação, Tyagi et al. (2018), desenvolveram e avaliaram o potencial das pirrolobenzodiazepinas combinada a nanopartículas lipídicas e poliméricas na distribuição de medicamentos para tratamento de tumores, obtendo resultados promissores. Gandhi e Roy (2018) estudaram e avaliaram o uso de nanopartículas de caseína, uma proteína do leite, como distribuidores da doxorrubicina para o tratamento do câncer de pâncreas, obtendo maior eficácia que os medicamentos livres, ou seja, sem o agente de *drug delivery*. Além das aplicações no tratamento de cânceres, a tecnologia de nanopartículas como *drug delivery* foi estudada por Vries et al. (2017) com o objetivo de aumentar o tempo de permanência de medicamentos oftálmicos na córnea, liberando gradualmente o princípio ativo e evitando a administração de grandes doses com maior periodicidade.

No campo da comunicação e eletrônica, a nanotecnologia desempenha um importante papel por permitir sistemas menores, mais rápidos, com maior capacidade de armazenamento e menos consumo de energia (Bhattacharya et al., 2012). Esse avanço permitiu o desenvolvimento da eletrônica impressa, método utilizado para criar dispositivos eletrônicos impressos em uma variedade de substratos. Segundo Kosmala et al. (2011), é esperado que a eletrônica impressa com tintas funcionais, contendo nanopartículas, como nanopartículas metálicas, cerâmicas e nanotubos de carbono, desenvolva-se rapidamente como um processo de produção em massa de novos equipamentos eletrônicos. Essa potencial aplicação deve-se a estrutura única e propriedades óticas e eletrônicas dos semicondutores e metais unidimensionais, que os tornam chave para uma nova geração de eletrônicos, sensores e materiais fotônicos (Holzinger et al., 2014).

Outro setor beneficiado pelas nanopartículas é o energético. Com suas características catalíticas, elevada superfície de contato e atividade óptica, elas já são utilizadas para gerar

energia a partir da hidrólise da água (Avasare et al., 2015) e podem ainda ser utilizadas para armazenar energia em um nível nanométrico (Sagadevan, 2014).

As nanopartículas possuem também aplicações ambientais, possibilitando a fabricação de materiais sustentáveis (como a Química Verde), a remediação de materiais contaminados com substâncias perigosas e a fabricação de sensores para monitoramento ambiental (Khan et al., 2017). Ainda há possibilidades de uso no tratamento da água, objetivando a remoção de metais pesados e óleos, combate a atividade antimicrobiana e a dessalinização (Machado et al., 2019); e controle de incêndios, através do aumento da resistência dos materiais ao fogo e criação de novas substâncias para seu combate (Olawoyin, 2018).

Em contrapartida, apesar das vastas e promissoras aplicações, assim como qualquer tecnologia em desenvolvimento, as nanopartículas possuem efeitos adversos ao meio ambiente e saúde humana que devem ser levados em conta quando se trabalha com elas. Justamente o tamanho reduzido das nanopartículas, que confere a elas suas propriedades únicas, é o responsável pelos riscos ambientais e à saúde associados aos seus usos (Camargo, 2019). Elas podem se dispersar facilmente pelo meio, pela atmosfera, pelas águas, pelos solos e até pelos seres vivos, além disso, as técnicas usuais de filtração não se aplicam a remoção desses materiais, dificultando seu controle (Gomes, 2018).

Suas aplicações na agricultura, mesmo que em pequenas quantidades, como defensivos agrícolas, podem ser prejudiciais, além de aumentar a dependência mundial com produtos químicos em um momento em que há reconhecida ação em prol da limitação de seu uso (Purohit et al., 2017). Khan et al. (2017) alertaram que o uso deliberado dessas nanopartículas, mesmo que para tratamento ambiental, também é responsável por despejá-las nos solos e sistemas aquáticos. No solo, a depender dos nanomateriais depositados, elas podem causar a redução na sua fertilidade e qualidade (Purohit et al., 2017). Ademais, Purohit et al. (2017) abordaram que apesar da nanotecnologia ser considerada como produção “limpa”, muitos materiais utilizados na sua produção são tóxicos e grandes quantidades de água e energia são necessárias para a sua fabricação.

Na água, essas partículas acarretam diversos prejuízos, como alertado por Navarro et al. (2008) que abordaram os perigos que nanopartículas de prata dissolvidas na água podem trazer as bactérias, algas e peixes, fora as alterações nas condições ecológicas do meio, como mudanças de pH, salinidade e a presença de matéria orgânica (Handy et al., 2008).

As nanopartículas podem entrar nos sistemas vivos por inalação ou ingestão e, uma vez dentro do corpo, podem se deslocar para vários órgãos e tecidos, onde podem reagir com as células, tornando-se tóxicas. Nesse sentido, o sistema respiratório representa um alvo em potencial, pois além de ser a porta de entrada das partículas inaladas, ele compartilha ligação direta com o sistema circulatório, possibilitando rápida dispersão das nanopartículas pelo corpo (Ferreira et al., 2012). Uma vez no organismo, como relatado por Khan et al. (2017), as nanopartículas podem se tornar letais por induzir reações celulares adversas e efeitos prejudiciais, não observadas em partículas na escala micro.

Outra característica tóxica dessas nanopartículas é a habilidade de se organizarem em volta das proteínas, a depender do tamanho, formato, grupos funcionais, entre outros. Devido a essa ligação, essas partículas podem desencadear reações adversas, como perda de atividade enzimática afetando o correto funcionamento do metabolismo (Khan et al., 2017).

Nesse sentido, a Administração de Segurança e Saúde Ocupacional dos EUA (OSHA, do inglês *Occupational Safety and Health Administration*) relatou que aqueles que lidam com pesquisas ou processos de produção de nanopartículas estão potencialmente expostos a riscos de inalação, contato dérmico ou ingestão, dependendo dos procedimentos de manuseio dos materiais em vigor (OSHA, 2019). A OSHA (2019) também destacou que além de penetrarem facilmente na pele, as nanopartículas podem iniciar reações toxicológicas nos pulmões. Além disso, essa toxicidade pode ser comparada a de outros químicos utilizados na produção industrial, sendo dependente das propriedades físico-químicas das partículas, como tamanho, estado de aglomeração, formato, estrutura cristalina, composição química e área superficial específica (OSHA, 2019).

Ademais, como mostrado por Dong et al. (2016), essa vertente tecnológica ainda concentra nos países desenvolvidos a maior parte das pesquisas e trabalhos publicados. Este fato retrata a desigualdade tecnológica existente no mundo, indicando que os avanços que esta área pode fornecer podem não estar disponíveis a todos.

De modo geral, destaca-se que a nanotecnologia é uma área que concentra potenciais aplicações nos mais diversos campos do conhecimento ao mesmo tempo em que apresenta impactos ambientais e a saúde que não podem ser negligenciados. Portanto, torna-se imprescindível o desenvolvimento de estudos relacionados a tecnologia de separação e classificação das nanopartículas, a fim de minimizar os efeitos negativos causados por elas e maximizar os

comprovados benefícios já obtidos com seu uso.

2.1.1 Separação de Nanopartículas

Como já apresentado, o tamanho reduzido das nanopartículas dificulta a sua separação através de métodos usuais. Dessa forma, diferentes técnicas foram desenvolvidas, dentre as quais algumas serão apresentadas na presente seção.

Uma importante técnica para a separação de nanopartículas é o *field-flow fractionation* ou FFF (fracionamento de fluxo de campo, em tradução livre). O FFF é uma técnica de separação fluidodinâmica auxiliada por um campo de forças externo que permite a separação física de pequenas quantidades de partículas, macromoléculas e coloides, numa faixa de massa de ng a μg (Kammer et al., 2011). Basicamente, enquanto uma corrente carregando as espécies flui através do canal de separação, um campo externo é aplicado perpendicular ao fluxo. Devido à distribuição de tamanhos e diferenças físico-químicas na amostra, as partículas possuem diferentes coeficientes de difusão, assim, para balancear a difusividade com o campo externo, as partículas se distribuem em diferentes distâncias da parede do canal, o que varia o tempo de retenção (Liu et al., 2012). Assim, o fluxo laminar carrega as partículas e em função dos diferentes tempos de retenção, as partículas são separadas e coletadas, sem a presença de uma fase estacionária (Paralab-Bio, 2019).

Dessa forma, o FFF compreende uma família de técnicas de separação, em que todas possuem o mesmo princípio de funcionamento, mas diferem-se quanto ao campo externo aplicado, o qual pode ser um campo elétrico (*electrical-FFF*), campo magnético (*magnetic-FFF*), gradiente térmico (*thermal-FFF*), campo de forças centrífugas (*sedimentation-FFF*) (Liu et al., 2012).

Além do FFF, há os métodos cromatográficos que são definidos como um processo de separação de componentes de uma amostra pela sua distribuição entre um fluido corrente (fase móvel) e um adsorvente (fase estacionária) (Blanch; Clark, 1996). A fase estacionária pode ser sólida, um líquido adsorvido a um sólido ou gel, empacotada em uma coluna, ou espalhada por uma superfície, formando um filme fino; já a fase móvel pode ser um líquido ou gás (Mota et al., 2006). Um desses métodos é a cromatografia hidrodinâmica, ou HDC (*hydrodynamic chromatography*), que se baseia na separação de partículas devido à velocidade do fluxo e seu gradiente ao longo de uma coluna capilar empacotada com micropartículas não porosas, sendo

capaz de separar partículas na faixa de 5 a 1200 nm (Majedi; Lee, 2015).

Outra categoria de técnicas de separação de nanopartículas é a eletroforese, em que se destaca a eletroforese em gel e a eletroforese capilar. Essas técnicas se baseiam na mobilidade das nanopartículas sob a ação de um campo elétrico, sendo bastante utilizadas para a separação de partículas orgânicas e metálicas (Majedi; Lee, 2015).

A centrifugação também é uma técnica adotada. Ela foi estudada por Sousa et al. (2014) na separação de nanopartículas de prata através da centrifugação de uma solução aquosa, com o objetivo de provocar a sedimentação das partículas. Os autores avaliaram o processo através da análise da velocidade de rotação e do tempo de centrifugação, e concluíram que a centrifugação é um método eficiente, simples e rápido para a separação de nanopartículas de prata, além de permitir a extensão para outros materiais.

Além disso, Sousa et al. (2014) compararam estas quatro técnicas de separação de nanopartículas segundo critérios que julgaram importantes na escolha do método, como a possibilidade de aumento de escala do processo (o *scale-up*), a possibilidade de ressuspender as nanopartículas após a separação e a complexidade do método. As constatações feitas por eles estão contidas na Tabela 2.1, onde “+” indica que o critério é possível e “-” indica que não.

Tabela 2.1 – Comparação dos Métodos de Separação (Sousa et al., 2014).

Método de Separação	Ressuspensão	Aumento de Escala	Complexidade
Eletroforese	+	-	Alta
FFF	+	+	Alta
Métodos Cromatográficos	-	-	Média
Centrifugação	+	+	Média

Além dessas, a separação e classificação de partículas através da mobilidade diferencial é uma das técnicas mais empregadas. Ela é a base para o funcionamento de diferentes equipamentos, como o Analisador de Mobilidade Diferencial, ou DMA (*Differential Mobility Analyzer*), e o Classificador de Partículas por Mobilidade de Varredura, ou SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*). Por ser essa técnica a temática central do presente trabalho, ela será abordada em um tópico próprio neste capítulo.

2.2 AEROSSOL: CONCEITOS E FUNDAMENTOS RELEVANTES

Segundo Biskos (2004), aerossol pode ser definido como um conjunto de partículas sólidas ou líquidas, com tamanhos compreendidos entre 1 nm e 100 μm , suspensas em um gás. Apesar do termo ser popularmente utilizado para se referir a produtos de *spray* pressurizado, é universalmente aceito e adotado para referir-se às partículas em suspensão no meio gasoso (Hinds, 1999).

Quanto a origem do aerossol, essa ocorre a partir dos veículos automotores, da queima de carvão e de biomassa, das atividades industriais, com a emissão de particulados em suas chaminés, ou de forma natural, como ressuspensão da poeira no solo, evaporação da água e atividade vulcânica (Feitosa, 2009). Uma vez formado, ele pode envolver uma variedade de fenômenos, como poeira, vapor, fumaça, névoa, nuvens e poluição atmosférica.

A caracterização do aerossol é feita com informações da composição química, morfologia e tamanho do espectro (Biskos, 2004). Por sua vez, o tamanho do espectro envolve dois parâmetros, chaves para a compreensão deste estudo: o tamanho e concentração de partículas.

A determinação do tamanho das partículas não é uma tarefa simples, pois estas podem assumir uma infinidade formas. Assim, essa caracterização é feita com base no diâmetro equivalente, explanado anteriormente. Já a concentração das partículas pode ser representada em termos de massa ou número. Essa distinção decorre do fato que amostras de aerossol polidisperso possuem massa e número de espectro bem distinto (Biskos, 2004). A concentração numérica corresponde ao número de partículas por unidade de volume de aerossol; enquanto que a mássica corresponde à massa de matéria das partículas por unidade de volume de aerossol. Usualmente, a concentração mássica é adotada para partículas maiores que 1 μm e a concentração numérica é preferível para partículas submicrométricas (Camargo, 2019).

O aerossol também pode ser classificado em monodisperso ou em polidisperso. No aerossol monodisperso, as partículas presentes apresentam diâmetros próximos, ou seja, estão compreendidas dentro de uma estreita faixa de tamanhos, já no aerossol polidisperso, as partículas apresentam diferentes tamanhos, que podem variar em mais de uma ordem de grandeza (Dalcin, 2013). Os aerossóis monodispersos são extremamente raros na natureza e úteis em diversas aplicações, como para testes em filtros, estudo da dependência entre tamanho de partícula e suas propriedades e calibração de instrumentos de medição de aerossóis (Arefin et al.,

2017; Lind et al., 2010).

2.2.1 Propriedades das Partículas do Aerossol: Mobilidade Mecânica

Segundo Biskos (2004), a mobilidade mecânica e elétrica são duas das mais importantes propriedades das partículas em um aerossol, as quais são fundamentais para a caracterização do mesmo em um analisador de mobilidade diferencial. A mobilidade de uma partícula pode ser entendida como a sua capacidade de se mover em um gás em suspensão sob ação de um campo de força específica (Gomes, 2018). Dessa forma, é presumível que os conceitos e princípios por trás de ambas são peças-chave para o entendimento do presente estudo.

A começar pela mobilidade mecânica, tem-se que ela pode ser obtida através da Lei de Stokes. Esta lei foi elaborada por George Gabriel Stokes, em 1851, para descrever a força de arraste (F_D) experimentada por objetos esféricos movendo-se no seio de um fluido viscoso (gás ou líquido) num regime laminar, ou seja, com baixo número de Reynolds. De modo geral, a mesma é válida para o movimento de objetos pequenos (abaixo de 0,2 mm) e em baixas velocidades, o que justifica sua aplicação no estudo dos aerossóis (Gomes, 2018; Biskos, 2004). Tal lei é expressa pela Equação 2.1, a qual define a força de arraste como:

$$F_D = 3\pi\mu v_t d_p, \quad (2.1)$$

em que d_p é o diâmetro da partícula, v_t sua velocidade terminal e μ a viscosidade da partícula.

A velocidade terminal advém do balanço de forças que atuam sobre uma partícula em queda, sob ação da gravidade, no seio de um gás em repouso. No mesmo sentido do movimento de queda da partícula, surge uma força de arraste (F_D), indicando a resistência do gás, a qual possui direção contrária à força da gravidade ou força peso (F_G), como mostra a Figura 2.1, onde g é a aceleração da gravidade. Na realidade, a força F_G é uma aproximação da diferença entre a força peso da partícula e a força de empuxo proveniente do volume de fluido deslocado. Ainda é importante comentar que no nível nanométrico outras forças podem surgir, que praticamente não afetam o movimento de partículas maiores, dessa forma a Figura 2.1 representa uma abordagem simplista deste processo.

Durante a queda, a partícula é acelerada devido à ação da gravidade e consequentemente a força de arraste aumenta. Quando ambas se igualam, a partícula começa a cair com velocidade constante, chamada de velocidade terminal de sedimentação, v_{ts} .

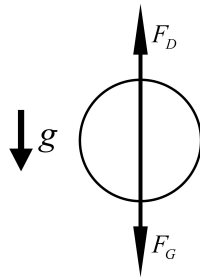


Figura 2.1 – Forças sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sob ação da gravidade (Vivas, 2007).

Sendo a mobilidade mecânica (B) de uma partícula definida como a razão entre a velocidade terminal da mesma sob a ação do campo gravitacional e a força de arraste, ela pode ser explicitada na equação anterior, de modo que se obtém:

$$B = \frac{v_{ts}}{F_D} = \frac{1}{3\pi\mu d_p}. \quad (2.2)$$

Ressalta-se que a Lei de Stokes assume que a velocidade relativa do gás sobre a superfície da esfera é zero (Vivas, 2007). No entanto, esta suposição não se faz válida para partículas muito pequenas, cujos tamanhos aproximam-se do caminho livre médio do gás. Tais partículas sedimentam mais rapidamente que o previsto por Stokes em decorrência do “deslizamento” do gás sobre a superfície da partícula, de modo que a força de arraste observada é menor que a obtida pela Equação 2.1, sendo este fenômeno considerável para partículas menores que $1\ \mu\text{m}$ (Dalcin, 2013).

Assim, em 1910, Ebenezer Cunningham derivou um fator de correção para a Lei de Stokes para explicar o efeito de deslizamento. O fator ficou conhecido como fator de correção de Cunningham (C), adimensional cujo valor é sempre maior que 1, a fim de reduzir o valor de F_D . Dessa forma, a Equação 2.3 corrigida por esse fator é:

$$F_D = \frac{3\pi\mu v_t d_p}{C}, \quad (2.3)$$

em que C é expresso em função do número de Knudsen (K_n) da partícula, como representado pela Equação 2.4:

$$C = 1 + K_n \left\{ 1,115 + 0,471 \exp\left(\frac{-0,596}{K_n}\right) \right\}. \quad (2.4)$$

Portanto, a mobilidade mecânica pode ser escrita como:

$$B = \begin{cases} \frac{C}{3\pi\mu d_p}, & \text{para } d_p < 1\mu\text{m} \\ \frac{1}{3\pi\mu d_p}, & \text{para } d_p > 1\mu\text{m} \end{cases}. \quad (2.5)$$

É importante destacar que a condição de regime laminar é primordial para chegar-se a Equação 2.5 e é fundamental para o desempenho eficiente de qualquer classificador de mobilidade elétrica, de modo que as trajetórias das partículas sejam precisamente determinadas. Em regime turbulento, o equipamento não operaria de modo eficaz, pois não haveria o deslizamento do fluido, acarretando a ressuspensão de partículas (Camargo, 2015).

Definido o conceito de mobilidade mecânica, faz-se necessário explicar sobre outros termos supracitados, como o caminho livre médio das moléculas no gás. Este é uma medida da distância média percorrida por uma partícula (uma molécula, por exemplo) entre duas colisões sucessivas com outras partículas (Huang, 2019). Sabe-se que no estado gasoso as moléculas chocam-se constantemente. O mesmo ocorre em um aerossol, no qual as partículas em suspensão chocam-se com as moléculas do gás e essa interação está fortemente relacionada com o transporte de partículas em um fluido (Camargo, 2019). Esta interação pode ser determinada através do também citado número de Knudsen: um adimensional que relaciona o caminho livre médio das moléculas no gás (λ) e o diâmetro da partícula (d_p), através da expressão (Hinds, 1999):

$$K_n = \frac{2\lambda}{d_p}. \quad (2.6)$$

Se o fluido em estudo for o ar, λ , em μm , pode ser determinado da seguinte forma (Dullien, 1989):

$$\lambda = \frac{\mu}{0,499P \left(\frac{8M}{\pi RT} \right)^{1/2}}, \quad (2.7)$$

em que P e T são, respectivamente, a pressão, em Pa, e temperatura absoluta, em K, do sistema gasoso, μ é a viscosidade dinâmica do ar, em $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, M é a massa molar do ar, em g.gmol^{-1} , e R é a Constante Universal dos Gases, em $\text{J.gmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Em virtude do caminho livre médio e do tamanho da partícula, tem-se diferentes interações entre as moléculas do gás e as partículas do aerossol. Este comportamento pode ser caracterizado pelo número Knudsen. Para partículas muito maiores que o caminho livre médio, ou seja, $K_n \ll 1$, a partícula “enxergará” o meio gasoso como um meio contínuo. Enquanto que para partículas muito menores que o caminho livre médio das moléculas do gás, $K_n \gg 1$, a partícula poderá deslizar através do vazio existente entre as moléculas do gás antes de se colidir com outra molécula, sendo chamado de regime de deslizamento ou de regime de moléculas livres (Gomes, 2018; Camargo, 2019). Este regime pode ocorrer em qualquer sistema de aerossol

para partículas pequenas à pressão atmosférica ou onde a pressão estática local seja significativamente menor que a atmosférica, para partículas maiores (Kulkarni et al., 2011). Já para $K_n \approx 1$ tem-se a região de transição ou regime intermediário (Pui; Chen, 1997).

2.2.2 Propriedades das Partículas do Aerossol: Mobilidade Elétrica

Além da mobilidade mecânica, a mobilidade elétrica é outra propriedade de suma importância, sendo o princípio de funcionamento de equipamentos de limpeza do ar e instrumentos de medição de amostragem de aerossóis, em que forças eletrostáticas são aplicadas para precipitar ou redirecionar o movimento de partículas (Hinds, 1999).

Nestes equipamentos, um campo elétrico (E) é gerado e, na presença do mesmo, uma partícula previamente carregada experimenta uma força elétrica (F_E), a qual possui mesma direção do campo (considerando que a partícula possui carga de sinal contrário ao campo gerado), sendo proporcional a sua intensidade e à carga da partícula, como na equação a seguir:

$$F_E = neE, \quad (2.8)$$

em que e é a carga do elétron, ou carga elementar, e n é o número de cargas elementares, ou seja, o produto ne representa a carga da partícula.

Da mesma forma que no caso anterior, no sentido contrário a força elétrica exercida pelo campo elétrico, surge uma força de arraste do gás, F_D , que se opõe ao movimento da partícula, como mostrado na Figura 2.2 (no caso da partícula carregada possuir mesmo sinal do campo elétrico, a força elétrica possuiria sentido contrário ao campo, porém da mesma forma, a força de arraste teria sentido contrário a força elétrica).

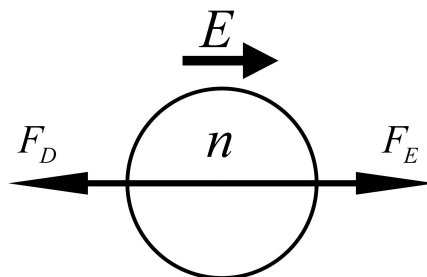


Figura 2.2 – Forças sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sob ação de uma força elétrica (Vivas, 2007).

Quando as forças se equilibram, $F_D = F_E$, a partícula se move com velocidade constante, chamada de velocidade terminal eletrostática, v_{te} . Deste modo, obtém-se a Equação 2.9 a

partir da igualdade das Equações 2.3 e 2.8:

$$v_{te} = \frac{neEC}{3\pi\mu d_p}. \quad (2.9)$$

E, segundo a definição de mobilidade mecânica, Equação 2.5, obtém-se a expressão:

$$v_{te} = neEB. \quad (2.10)$$

Sendo a mobilidade elétrica da partícula (Z_p) definida como a razão entre a velocidade terminal da mesma sob a ação de campo elétrico e a intensidade deste, tem-se:

$$Z_p = \frac{v_{te}}{E}. \quad (2.11)$$

De outra forma, a mobilidade elétrica pode ser reescrita substituindo a Equação 2.9 na Equação 2.11, resultando na Equação 2.12:

$$Z_p = \frac{neC}{3\pi\mu d_p}. \quad (2.12)$$

Finalmente, pode-se relacionar as duas mobilidades da partícula através da Equação 2.13:

$$Z_p = neB. \quad (2.13)$$

Da expressão resultante, destaca-se que a unidade da mobilidade mecânica, B , é expressa em termos de unidades de tempo/massa. E, dado que n é um número natural que indica a quantidade de cargas elementares e e tem unidade de carga elétrica (Coulomb, no Sistema Internacional), então a mobilidade elétrica, Z_p , possui unidade de carga elétrica multiplicado por unidade de tempo/massa.

2.2.3 Carregamento Elétrico de Aerossóis

Dado que o objeto de estudo deste trabalho é a classificação de nanopartículas em um analisador de mobilidade elétrica, faz-se necessário abordar o modo como é feito o carregamento elétrico do aerossol que o adentra. Afinal, nestes equipamentos, a separação e classificação é feita com base na capacidade de migração das partículas, através de um fluxo de ar, dentro de um campo elétrico, onde uma faixa de tamanho desejada é coletada na fenda de classificação.

O carregamento pode ocorrer através de dois mecanismos principais: por campo ou por difusão (Falaguasta, 2005). O carregamento por campo é comumente atribuído às partículas com diâmetro acima de $1\ \mu\text{m}$, enquanto que o por difusão, às menores que $0,4\ \mu\text{m}$. Para partículas compreendidas no intervalo entre esses valores, ambos os mecanismos apresentam efeitos significativos (Dalcin, 2013). Dessa forma, devido à faixa de tamanho adotada neste estudo, apenas o carregamento por difusão será abordado.

Com aplicações industriais e na medição de aerossóis, o carregamento por difusão é um dos métodos de carregamento de partículas mais utilizados. Ele consiste no compartilhamento de energia térmica entre os íons presentes no gás e as moléculas gasosas, obedecendo a teoria cinética dos gases (White, 1963). Segundo essa teoria, as moléculas do gás movimentam-se em todas as direções, chocando-se constantemente entre si e com as paredes do recipiente que as contém (Zohuri, 2018). No aerossol, esse movimento aleatório, também chamado de movimento browniano (movimento térmico aleatório devido à energia cinética de íons e partículas), provoca a difusão dos íons através do gás e sua colisão com as partículas ali presentes. Assim, eles acabam por se aderir às superfícies das partículas devido às forças atrativas oriundas da aproximação íons-partículas (Hinds, 1999). Percebe-se então que o carregamento por difusão não depende da presença do campo elétrico e pode ser classificado em unipolar ou bipolar, conforme a carga dos íons no gás (Dalcin, 2013).

O carregamento por difusão unipolar decorre da interação do aerossol com um gás ionizado com cargas de apenas um sinal. O choque íon-partícula provoca o acúmulo de cargas na superfície da partícula, produzindo um campo elétrico na mesma, que à medida que aumenta com a reunião de novos íons também repele íons adicionais, reduzindo a probabilidade de colisões e a velocidade do carregamento. Em outras palavras, quanto mais íons se aderem às partículas, menos íons possuem energia suficiente para romper as forças de repulsão, reduzindo lentamente a velocidade do íon, sem nunca chegar a zero (Vivas, 2007).

Nesse processo, uma maior eficiência de carregamento (maior fração de partículas carregadas) é alcançada em comparação ao processo bipolar, pois no último tem-se a recombinação de íons de sinais opostos, levando a formação de partículas neutras além das carregadas. Esse fato também explica porque no carregamento unipolar o número de partículas com múltiplas cargas é maior que o gerado no bipolar (Dalcin, 2013).

Segundo Biskos (2004), no carregamento unipolar o número máximo de cargas que se

pode colocar em uma partícula é limitado por suas propriedades físicas, e ele pode ser atingindo variando a concentração de íons e o tempo de exposição do aerossol no gás ionizado.

Já no carregamento por difusão bipolar, o aerossol interage com um gás ionizado com cargas positivas e negativas. Assim, as partículas do aerossol que inicialmente são neutras tornam-se carregadas em decorrência das colisões com os íons, e as partículas que são inicialmente carregadas perdem sua carga através da interação com íons de carga oposta. A competição de ambos os processos, carregamento e neutralização, resulta em um estado de carga de equilíbrio, em que há tanto partículas neutras quanto carregadas positiva e negativamente (Wiedensohler; Fissan, 1991). Dessa forma, é utilizada a lei Boltzmann para prever a distribuição de cargas neste estado de equilíbrio, chamada de distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann.

Assim, a distribuição de carga de equilíbrio de Boltzmann representa a distribuição de partículas neutras e carregadas em um estado de equilíbrio alcançado a partir do carregamento por difusão bipolar. Além disso, essa distribuição é simétrica em relação a zero, ou seja, a fração de partículas com n cargas positivas é igual a fração de partículas com n cargas negativas, como pode ser visualizado na Tabela 2.2, que indica as porcentagens de cada carga para diferentes tamanhos de partículas (Vivas, 2007). O número médio de cargas corresponde à média calculada sem considerar o sinal das cargas. Destaca-se que a distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann é válida apenas quando as mobilidades dos íons positivos e negativos são similares e suas concentrações numéricas são iguais (Dalcin, 2013).

Visto que o carregamento por difusão do aerossol ocorre a partir da interação entre o mesmo e um gás ionizado, é válido apresentar os mecanismos como é feita a ionização. Segundo Vivas (2007), esse é o processo através do qual átomos ou moléculas carregadas eletricamente são produzidas, devido ao excesso ou falta de elétrons em relação ao átomo ou molécula neutra.

A ionização pode ocorrer através de processos físicos, em que, geralmente, separam-se os elétrons de um átomo ou molécula neutra ao ser fornecido um nível de energia necessário (energia de ionização), na forma de energia térmica, por exemplo, com o uso de chamas, com radiações ionizantes (raio-X, luz ultravioleta, fontes radioativas tipo alpha - α , beta - β ou gamma - γ), com aplicação de campo elétrico forte ou com o bombardeamento da amostra com partículas (Dalcin, 2013). Assim, gera-se uma partícula com carga positiva e um elétron.

Dessa forma, no presente trabalho, a ionização foi feita através de um neutralizador

Tabela 2.2 – Distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann em partículas de aerossol bipolarmente carregadas (Vivas, 2007).

d_p (nm)	\bar{N}	F (%)								
		< -3	- 3	-2	-1	0	+1	+2	+3	> +3
10	0,007				0,3	99,3	0,3			
20	0,104				5,2	89,6	5,2			
50	0,411			0,6	19,3	60,2	19,3	0,6		
100	0,672		0,3	4,4	24,1	42,6	24,1	4,4	0,3	
200	1,00	0,3	2,3	9,6	22,6	30,1	22,6	9,6	2,3	0,3
500	1,64	4,6	6,8	12,1	17,0	19,0	17,0	12,1	6,8	4,6
1000	2,34	11,8	8,1	10,7	12,7	13,5	12,7	10,7	8,1	11,8
2000	3,33	20,1	7,4	8,5	9,3	9,5	9,3	8,5	7,4	20,1
5000	5,28	29,8	5,4	5,8	6,0	6,0	6,0	5,8	5,4	29,8
10000	7,47	35,4	4,0	4,2	4,2	4,3	4,2	4,2	4,0	35,4

d_p é o diâmetro da partícula.

\bar{N} é o número médio de cargas.

F é a porcentagem de partículas com o número de cargas indicado.

radioativo da marca TSI (*Thermo-Systems Engineering Co.*), responsável por produzir íons de ar positivos e negativos. Conforme o trabalho de Biskos (2004), uma vez que as nanopartículas entram no neutralizador, particularmente durante o tempo em que permanecem no carregador, elas são primeiramente carregadas pela interação com gases ionizados. Assim, ao passar por ele, as partículas de aerossol assumem uma distribuição de carga estacionária.

Com relação ao neutralizador da TSI, os fabricantes utilizam o modelo de Wiedensohler (1988) para prever a distribuição de cargas no equilíbrio, ao invés do supracitado modelo de Boltzmann. Este último prevê uma distribuição de cargas simétrica, considerando mobilidade similar dos íons positivos e negativos, no entanto as diferenças de mobilidade entre eles – devido ao menor tamanho dos íons negativos (elétrons), que resulta em uma maior mobilidade com relação aos íons positivos – leva a uma distribuição de cargas levemente assimétrica (Vivas, 2007).

Para contornar esse obstáculo, Wiedensohler (1988) propôs uma solução analítica para o cálculo da distribuição de cargas bipolar para aerossóis em toda a faixa de tamanhos submicro-métricos. Segundo Dalcin (2013), este modelo consiste em uma aproximação da teoria de Fuchs para partículas menores que 70 nm e da solução de analítica de Gunn para partículas maiores que 70nm. Assim, ele é utilizado para prever a distribuição de cargas no estado estacionário dos carregadores comerciais (Camargo, 2015). Sua fórmula analítica é dada pela Equação 2.14

(Dalcin, 2013):

$$f(n) = 10^{\left\{ \sum_{i=0}^5 a_{i,n} [\log(d_p)]^i \right\}}. \quad (2.14)$$

A Equação 2.14 apresenta boa precisão para a distribuição de cargas calculadas numericamente por Fuchs na faixa de tamanhos de 1 nm a 1 μm e cargas de 0, ± 1 e ± 2 . O termo $f(n)$ representa a fração de partículas com n unidades de carga elementar, d_p é o diâmetro da partícula em nm e $a_{i,n}$ é o coeficiente de aproximação, cujos valores encontram-se na Tabela 2.3:

Tabela 2.3 – Coeficientes do modelo de distribuição bipolar de Wiedensohler(Vivas, 2007).

$a_i(n)$	$n = -2$	$n = -1$	$n = 0$	$n = +1$	$n = +2$
a_0	-26,3328	-2,3197	-0,0003	-2.3484	-44,4756
a_1	35,9044	0,6175	-0,1014	0,6044	79,3772
a_2	-21,4608	0,6201	0,3073	0,4800	-62,8900
a_3	7,0867	-0,1105	-0,3372	0,0013	26,4492
a_4	-1,3088	-0,1260	0,1023	-0,1553	-5,7480
a_5	0,1051	0,0297	-0,0105	0,0320	0,5049

Wiedensohler também assumiu, para os números de cargas mais elevados (maiores ou iguais 3), a expressão de Gunn, dada pela Equação 2.15 (Dalcin, 2013):

$$f(n) = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0 d_p kT}} \exp \left\{ \frac{- \left[n - \frac{2\pi\epsilon_0 d_p kT}{e^2} \ln \left(\frac{Z_i^+}{Z_i^-} \right) \right]^2}{2 \frac{2\pi\epsilon_0 d_p kT}{e^2}} \right\}, \quad (2.15)$$

em que $e = 1,60 \times 10^{-9}$ C; $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ farad.m $^{-1}$; $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J.K $^{-1}$; $T = 298,15$ K; e $Z_i^+ / Z_i^- = 0,875$.

Sendo assim, Vivas (2007) estabeleceu que a Equação 2.14 é válida para o diâmetro da partícula entre 1 nm e 1000 nm com n entre -1 e +1, bem como para o intervalo de 20 nm e 1000 nm com n variando de -2 a +2. Enquanto que a Equação 2.15 é indicada para o intervalo de 70 nm e 1000 nm para o diâmetro da partícula e com carga igual a +3 ou superior. Estes intervalos ocorrem, pois foi observado que partículas menores que 20 nm transportam até uma carga elementar e menores que 70 nm, até duas cargas elementares (Camargo, 2019).

Assim, apresentado os conceitos fundamentais, a distribuição de cargas assimétrica proposta por Wiedensohler para o carregamento bipolar é apresentada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Distribuição de cargas de equilíbrio, segundo Wiedensohler, em partículas carregadas bipolarmente (Camargo, 2019).

d_p (nm)	$f(n)$ (%)								
	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	>5
1		0,48	99,93	0,45					
10		5,14	91,24	4,11					
20	0,02	10,96	79,31	8,46	0,01				
50	1,14	22,29	58,14	16,96	0,66				
100	5,61	27,93	42,59	21,38	3,17	0,17			
150	9,54	27,90	34,76	21,49	5,53	0,75	0,05		
200	12,11	26,41	29,97	20,43	7,19	1,53	0,18	0,01	
250	13,65	24,65	26,55	19,11	8,21	2,27	0,40	0,05	
300	14,50	22,98	24,06	17,83	8,78	2,91	0,67	0,11	
500	14,90	18,16	18,18	14,03	8,91	4,40	1,73	0,54	0,83
750	13,72	15,15	14,52	11,56	8,04	4,96	2,55	1,13	1,99
1000	12,61	13,85	12,35	10,39	7,54	5,00	2,93	1,54	2,86

2.3 CLASSIFICADORES DE MOBILIDADE ELÉTRICA

A classificação de partículas tem sido o foco de inúmeros estudos recentes e, nesse sentido, uma grande variedade de equipamentos são descritos na literatura para tal fim. Cada um destes se baseia em alguma propriedade específica da partícula – mobilidade elétrica, diâmetro aerodinâmico, massa de partículas, emissão fotoelétrica, entre outras – para realizar a separação em função do tamanho. No entanto, para classificar partículas na totalidade da faixa de $0,001 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$ não há ainda uma técnica global, de modo que uma combinação de diferentes técnicas deve ser adotada (Dalcin, 2013). De toda forma, é senso comum entre pesquisadores que para partículas menores que $1 \mu\text{m}$ a técnica baseada na mobilidade elétrica é a mais indicada para medir o espectro de aerossol (Camargo, 2019).

Os classificadores de mobilidade elétrica separam partículas de aerossol previamente carregadas segundo sua capacidade de movimentação através de um fluxo de ar limpo dentro de um campo elétrico. Para este fim, diferentes arranjos e geometrias foram propostas, porém a configuração mais comum é a cilíndrica, em que a amostra se move na direção axial exposta a um campo elétrico com direção radial (Gomes, 2018).

Dentre os equipamentos pertencentes a esta classe de classificadores, destacam-se o Classificador de Partículas por Mobilidade de Varredura (SMPS, do inglês *Scanning Mobility Particle Sizer*), o Analisador de Aerossol Elétrico (EAA, do inglês *Electrical Aerosol Analyser*), o Espectrômetro de Aerossol Elétrico (EAS, do inglês *Electrical Aerosol Spectrometer*),

o Classificador de Partículas por Máquina de Exaustão (EEPS, do inglês *Engine Exhaust Particle Sizer*) e o Espectrômetro de Aerossol Rápido (FAS, do inglês *Fast Aerosol Spectrometer*). Apesar de adotarem a mesma técnica para a medir distribuição de partículas, possuem características próprias que podem tornar um mais indicado que outro para uma mesma faixa de tamanhos.

De acordo com Intra e Tippayawong (2009), os primeiros usos da mobilidade elétrica na medição de aerossóis são datados da primeira metade do século XX, com aplicações na medição de íons em gases (Zeleny, 1929) e na atmosfera (Chapman, 1937) e também na medição de partículas em suspensão (Rohmann, 1923). Intra e Tippayawong (2009) relataram que Hewitt, em 1957, foi um dos primeiros pesquisadores a utilizar um dispositivo de mobilidade elétrica para medir partículas eletricamente carregadas, mas somente em 1966, Whitby e Clark, construíram o primeiro analisador prático, que ficou conhecido como Analisador de Aerossol de Whitby, que posteriormente foi aperfeiçoado, por Liu e Pui (1974), o que originou o primeiro dispositivo comercial: o Analisador de Aerossol Elétrico (EAA).

Considerado o precursor do atual SMPS, o funcionamento do EAA baseava-se no carregamento unipolar do aerossol, a partir de um carregador de difusão de efeito corona (fenômeno fotoquímico decorrente da ionização de partículas próximas a um campo elétrico forte, levando à emissão de luz devido à recombinação dos íons e elétrons) e no uso de um sensor elétrico para contagem das partículas (Dalcin, 2013). Nele, partículas carregadas selecionadas na fenda de classificação são direcionadas para o eletrômetro gaiola de Faraday, que mede a carga total do aerossol. As medidas são convertidas em concentração numérica de partículas a partir da carga média delas. Assim, variando a tensão, partículas com diferentes tamanhos são coletadas e a distribuição de tamanhos pode ser obtida. O EAA foi utilizado na medição da distribuição de tamanho de aerossóis urbanos, com partículas de até 10 nm (Intra; Tippayawong, 2009).

Com a concepção do Amostrador de Partículas por Mobilidade Diferencial (DMPS, do inglês *Differential Mobility Particle Sizer*), o EAA foi substituído. O DMPS foi desenvolvido por Knutson e Whitby (1975) formado por um arranjo entre um DMA e um contador de partículas, com capacidade de classificar partículas na faixa de 3 nm a 500 nm. Este equipamento era composto por dois eletrodos coaxiais, com duas vazões de entrada e duas de saída, semelhantes aos projetos atuais (Gomes, 2018).

Mirme (1994) desenvolveu o EAS (Espectrômetro de Aerossol Elétrico), que depois foi

aperfeiçoado por Tammet et al. (2002). O dispositivo é capaz de classificar partículas na faixa de 10 nm a 10 μm . Este equipamento é composto por dois analisadores de mobilidade operando em paralelo, em que um tubo usa carregamento por difusão unipolar e o outro, carregamento de campo para carregar as partículas. Essa diferença reside na intenção de carregar da melhor forma toda a faixa de partículas, pois para aquelas maiores que 1 μm o carregamento por campo é mais eficiente, enquanto que aquelas menores, principalmente menores que 0,4 μm , o carregamento por difusão é o mais aconselhado. Assim, a distribuição total dos tamanhos de partículas é estimada pela combinação dos resultados de ambas colunas.

Graskow (2001) projetou e desenvolveu o Espectrômetro de Aerossol Rápido (FAS) para classificar partículas na faixa de 1 nm a 100 nm. O carregamento no FAS ocorre por meio de uma lâmpada de radiação ultravioleta que carrega o aerossol de entrada bipolarmente, enquanto um classificador eletrostático realiza a separação das partículas. O classificador consiste em dois eletrodos coaxiais, com um eletrodo central mantido carregado positivamente e o externo (carcaça) aterrado. Então, as partículas positivas que adentram o equipamento são defletidas em direção ao eletrodo externo e coletadas em uma série de onze anéis eletrômetros isolados, que efetuam a medição da concentração das mesmas (Intra; Tippayawong, 2009).

O EEPS (Classificador de Partículas por Máquina de Exaustão), descrito por Johnson et al. (2003), é um instrumento de medição de aerossol de resposta rápida. Comercialmente disponível pela TSI, ele opera em pressão atmosférica com uma faixa de partículas detectáveis entre 5,6 nm e 560 nm. O EEPS emprega um carregador de difusão unipolar para o aerossol que entra e um classificador eletrostático para separar as partículas segundo sua mobilidade. Esse classificador é composto por dois eletrodos concêntricos, como no FAS, e então, com uma série de 22 eletrômetros ao longo da coluna, detecta a concentração delas (Intra; Tippayawong, 2009).

Baseado no projeto do FAS, Reavell e Collings (2004) projetaram o Espectrômetro de Mobilidade Diferencial (DMS, do inglês *Differential Mobility Spectrometer*). Nele, o carregamento de partículas é realizado por meio de um carregador de difusão de fio corona, que resulta em um aerossol carregado unipolarmente. Ele opera a uma pressão inferior a ambiente (250 mbar) e é capaz de oferecer respostas rápidas da classificação do aerossol e medição de partículas na faixa de 5 nm a 1000 nm de diâmetro (Intra; Tippayawong, 2009). A classificação ocorre através de dois eletrodos concêntricos, como no EAS, EEPS e FAS, e então a tensão aplicada no eletrodo central deflete as partículas para o eletrodo externo, aterrado, e uma série de 26

anéis de eletrodos isolados presentes na parte interna da carcaça realiza a detecção e medição da concentração de partículas.

Além dos equipamentos supracitados, há o Classificador de Partículas por Mobilidade de Varredura, SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*), o qual é o sistema mais amplamente utilizado para a medição de partículas submicrométricas (Camargo, 2019). Seu funcionamento foi descrito inicialmente por Wang e Flagan (1990), que propuseram um arranjo entre um DMA e um contador de partículas com o objetivo de reduzir o tempo requerido para medir a distribuição sem afetar a sua resolução, sendo assim, foi possível acelerar a aquisição de dados e aumentar a resolução prática da distribuição de tamanhos.

Este equipamento permite uma medida de elevada precisão, sendo adotado como padrão de referência no desenvolvimento e fabricação de novos equipamentos (Camargo, 2019). O SMPS é composto basicamente por um carregador de difusão bipolar (neutralizador), um Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA) e um Contador de Partículas por Condensação (CPC).

O neutralizador é o responsável por promover o carregamento bipolar das partículas a entrada do equipamento, que leva a uma distribuição de cargas assimétricas, devido à diferença de mobilidade das espécies iônicas positivas e negativas, como descrito no modelo de Wiedensohler (1988). O contador mede a concentração numérica das partículas e, para isso, adota detectores ópticos, aconselhados para o carregamento bipolar, ou elétricos, recomendados para o carregamento unipolar (Dalcin, 2013). Dessa forma, as diferenças principais entre o SMPS e o EAA residem no carregamento bipolar do primeiro ao contrário do carregamento unipolar presente no segundo; e nos detectores ópticos ao invés de elétricos para a contagem das partículas. Já o DMA é o responsável por fazer a classificação das partículas segundo sua mobilidade, direcionando-as a uma fenda de classificação na saída do equipamento, que será abordado com mais detalhes em um tópico separado, por ser o foco principal deste trabalho.

Assim, no SMPS, o aerossol polidisperso previamente carregado no neutralizador atravessa um impactador inercial, responsável por remover partículas maiores que o limite de detecção. Em seguida, o DMA classifica as partículas através de suas habilidades em atravessar o campo elétrico, de modo que uma pequena fração é coletada na fenda, formando o aerossol monodisperso, que segue para o contador de partículas, responsável por medir a concentração das mesmas (Camargo, 2019).

O SMPS pode ser configurado com diferentes tipos de DMA, sendo mais comum o Long ou o Nano. O Long-DMA é indicado para a classificação de partículas maiores, na faixa de 6 a 800 nm, enquanto o Nano classifica na faixa de 2 a 165 nm (Zoccal, 2010).

2.3.1 Analisador de Mobilidade Diferencial

Dentre os vários métodos desenvolvidos para a análise de nanopartículas em aerossóis, o Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA, do inglês *Differential Mobility Analyzer*) se tornou o equipamento mais comum e amplamente utilizado para classificar partículas e produzir aerossóis monodispersos (Intra; Tippayawong, 2009). Sua configuração típica consiste em dois eletrodos concêntricos, entre os quais uma tensão é aplicada. O aerossol polidisperso carregado é introduzido adjacente ao eletrodo externo enquanto que um fluxo de ar limpo é introduzido adjacente ao eletrodo interno. O campo elétrico formado causa a migração das partículas carregadas no espaço entre ambos, devido à mobilidade elétrica, a qual está relacionada com o tamanho das mesmas.

Destaca-se que o DMA não é capaz sozinho de determinar a distribuição de tamanhos de partículas de uma amostra. Ele funciona como um classificador, tendo a função de selecionar partículas dentro de uma estreita faixa de tamanhos de um aerossol inicialmente polidisperso. Desse modo, a análise de mobilidade diferencial demanda que o classificador atue junto a um contador de partículas (detector), que funciona como um sistema de aquisição de dados, medindo a concentração de partículas na faixa selecionada pelo classificador (Flagan, 2008).

O DMA foi desenvolvido inicialmente com o objetivo de gerar amostras de partículas monodispersas para a calibração de equipamentos, como foi proposto (Liu; Pui, 1974), que o utilizaram para gerar partículas com tamanhos e concentrações precisamente conhecidas para serem adotadas como padrões de calibração de um contador de partículas por condensação. Posteriormente, a partir dos estudos de Knutson e Whitby (1975), o DMA foi apresentado como um equipamento capaz de medir a distribuição de tamanhos de aerossóis.

A configuração típica do equipamento é o DMA cilíndrico (CDMA), composta por eletrodos cilíndricos e concêntricos, com o fluxo de aerossol no sentido axial e o campo elétrico com direção radial. Entretanto, ao longo do tempo diferentes desenhos foram propostos, buscando corrigir os efeitos da difusão browniana dentro do DMA, principalmente para as partículas menores.

Kousaka et al. (1986) foram um dos primeiros pesquisadores nessa linha. Eles investigaram teórica e experimentalmente os efeitos da difusão browniana na análise de aerossóis em DMAs com diferentes comprimentos e para diferentes vazões de entrada. Foi observado que as perdas difusivas foram significativas para partículas menores que 20 nm e que aumentavam com a diminuição do tamanho. Também concluíram que essas perdas são reduzidas com a redução do tempo de residência do aerossol no classificador, o que pode ser alcançado com diminuição do comprimento do DMA ou aumento da vazão total no equipamento (que pode ser um empecilho, devido à necessidade em se manter o fluxo laminar no equipamento).

Uma configuração cilíndrica alternativa foi proposta por Winklmayr et al. (1991), ficando conhecido como DMA-Vienna, que oferecia vantagens na estabilização do fluxo a altas vazões, que por sua vez ajudou a minimizar as perdas por difusão de partículas. O modelo adotava uma entrada tangencial do aerossol no interior da região anular, formada pelos eletrodos concêntricos, que proporcionava uma distribuição mais uniforme das partículas e minimizava as perdas.

Zhang et al. (1995) propuseram um projeto diferente: com dois eletrodos em formato de discos paralelos e um fluxo radial, em direção ao centro dos mesmos. Este equipamento ficou conhecido como Radial-DMA (RDMA). Os autores reportaram que essa proposta apresenta uma construção mais simples que o modelo cilíndrico clássico, pois possui menor quantidade de peças de precisão que devem ser usinadas. O resultado foi um dispositivo mais compacto, relativamente leve e de baixo custo. O RDMA apresentou uma alta eficiência na transmissão de partículas, ou seja, baixas perdas, sendo bastante útil em faixas menores de partículas (3 -10 nm), porém para uma faixa maior de tamanhos obteve baixa resolução.

O Long-DMA é dispositivo baseado em uma versão melhorada do analisador de mobilidade elétrica proposto por Knutson e Whitby (1975). No entanto, seu projeto é associado a altas perdas difusivas no fluxo de entrada que restringem seu desempenho para partículas menores que 10 nm (Camargo, 2015). Outra configuração é o Nano-DMA, que se caracteriza por possuir menor altura de coluna quando comparado a outros modelos de DMAs, por exemplo o Long-DMA, o que leva a um menor tempo de residência do aerossol no equipamento. Chen et al. (1996) propuseram a geometria com o objetivo de minimizar as perdas difusivas, espalhamento de partículas e, posteriormente, usaram métodos numéricos para melhorar o projeto. O projeto é baseado na configuração cilíndrica também e apresenta características de alta penetração de partículas (baixa perda) e alta resolução de tamanhos.

Já no início do século XXI, um DMA com altura de coluna ajustável foi desenvolvido para classificar uma ampla faixa de tamanho de partícula, o ACLDMA, do inglês *Adjustable-Column Length DMA* (Seol et al., 2002). Ele é caracterizado por um eletrodo interno ajustável e capacidade de medir partículas na entre 1 nm até centenas de nanômetros.

Outras configurações alternativas podem ser listadas, como o DMA de placas paralelas, composto por duas placas transversais, de modo que as partículas que possuem mobilidade elétrica muito pequena, antes não detectadas pelo DMA convencional, depositavam-se nas placas e assim eram medidas (Alonso, 2006). Hontanon e Kruis (2009) projetaram e desenvolveram um DMA capaz de operar com elevadas vazões de aerossol, alcançando resolução comparável à de dispositivos convencionais, mostrando a viabilidade da utilização de DMAs em grande escala, com vazões superiores à de escala laboratorial. Cita-se também o DMA de Cai et al. (2017), de configuração cilíndrica e tamanho reduzido, para classificar partículas menores que 3 nm e operando a baixas vazões.

Apresentados alguns dos estudos e geometrias propostas para os analisadores de mobilidade elétrica (DMA), os conceitos e fundamentos para seu funcionamento serão abordados em um tópico separado, em que serão introduzidas também as equações que descrevem o movimento das partículas carregadas em seu interior.

2.3.2 Outros Equipamentos

Além da técnica de mobilidade elétrica, outros métodos podem ser adotados para a medição do espectro de tamanho de nanopartículas em aerossóis. Estes métodos alternativos baseiam-se em propriedades, como o diâmetro aerodinâmico, massa de partículas, emissão fotoelétrica ou superfície ativa da partícula. Entre tais equipamentos destacam-se o *Electrostatic Low-Pressure Impactor* (ELPI ou impactador eletrostático de baixa pressão, em tradução livre) e a *Diffusion Battery* (DB ou bateria de difusão).

O ELPI é um instrumento utilizado extensivamente em testes de motores, no estudo das emissões automotivas, devido a seu rápido tempo de resposta e habilidade de medir espectro de partículas em condições de transporte transiente (Dalcin, 2013). Ele utiliza o diâmetro aerodinâmico da partícula como técnica para a classificação, além de medir a concentração e distribuição de partículas em número (Giechaskiel et al., 2014). O dispositivo utiliza um carregador de difusão tipo carona que carrega unipolarmente as partículas. Essas partículas passam

por um impactador em cascata de baixa pressão, que é composto por uma série de 12 estágios eletricamente isolados. Uma vez impactada por algum estágio específico, a partícula produz uma corrente elétrica que é registrada em tempo real por um eletrômetro.

A bateria de difusão separa as partículas segundo sua difusividade em um gás (Biskos, 2004). Nelas o fluxo do aerossol é passado através de um sistema de telas ou tubos onde partículas menores que a difusividade de corte penetram enquanto o resto precipita nas paredes do dispositivo. Uma série de tubos são utilizados para coletar partículas com diferentes difusividades e, logo, diferentes tamanhos, e um contador de partículas por condensação encarrega-se de medir a concentração numérica de partículas em cada estágio. Para acelerar a coleta de dados, o DB pode ser utilizado combinado a um carregador de difusão tipo corona para carregar partículas e eletrômetros, para realizar a medição em tempo real (Amaral et al., 2015).

A classificação de partículas também pode ser realizada com microscópios. Segundo Vincent (2007) a amostragem de aerossol para análise do tamanho de partícula, em um microscópio, geralmente envolve a coleta de partículas diretamente dos filtros, seguida pela preparação do filtro para melhorar a visibilidade. Além das dimensões das partículas, a microscopia eletrônica também examina a morfologia delas (Giechaskiel et al., 2014). Entretanto, uma desvantagem deste método apontada por Giechaskiel et al. (2014) é o tempo gasto para a análise.

2.4 DMA: CONCEITOS E FUNCIONAMENTO

Após apresentar em que consiste a técnica de mobilidade elétrica para a separação de partículas, o objetivo desta seção é apresentar conceitos e princípios relevantes ao entendimento da separação e classificação em um Analisador de Mobilidade Diferencial ou DMA, foco deste trabalho.

2.4.1 Princípio de funcionamento do DMA

Como comentado, o DMA é um equipamento capaz de classificar partículas presentes em aerossol segundo suas mobilidades elétricas. Para este fim, sua configuração consiste em dois eletrodos metálicos cilíndricos e concêntricos, em que no eletrodo interno é aplicado uma tensão negativa, enquanto que o externo é mantido aterrado, de modo que surge no espaço anular um campo elétrico. O aerossol a ser classificado é alimentado na porção superior e então o fluxo de partículas percorre o equipamento no sentido axial e o campo elétrico, com sentido radial,

seleciona as partículas que serão coletadas na fenda de classificação, segundo sua mobilidade. O dispositivo é composto por duas vazões de entrada e duas de saída. A Figura 2.3 traz uma representação esquemática de um DMA, indicando as componentes da velocidade da partícula, em que L indicando a distância entre a entrada de aerossol e a fenda de classificação.

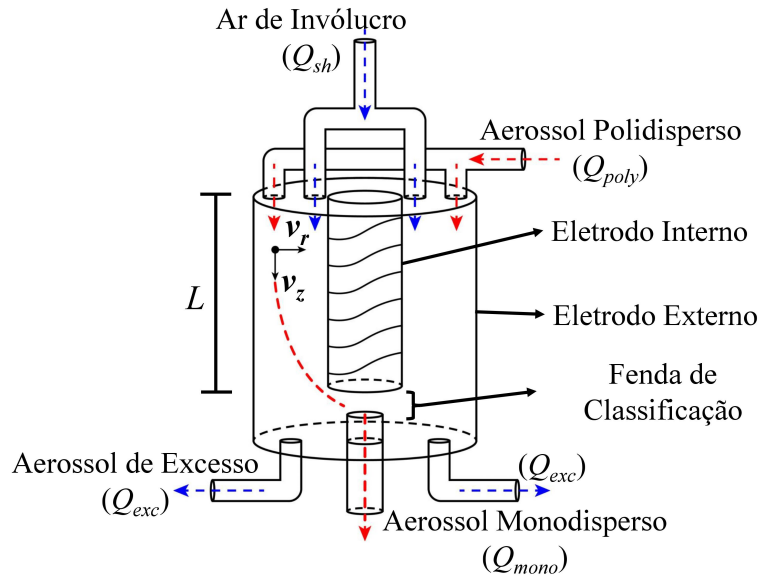


Figura 2.3 – Distribuição de vazões no DMA.

As corrente de alimentação de aerossol polidisperso (Q_{poly}) – que representa o aerossol a ser classificado – e de ar de invólucro ou ar de diluição (Q_{sh}) – que contém ar puro, sem partículas – entram no equipamento na porção superior do mesmo, sendo que a primeira é alimentada próxima ao eletrodo externo, enquanto que a segunda, próxima ao eletrodo interno. O ar de diluição tem a função de homogeneizar a alimentação e forçar o aerossol polidisperso a percorrer axialmente o espaço anular, sem que haja perturbação entre esses dois fluxos laminares, evitando ressuspensão de partículas (Gomes, 2018).

Na parte inferior do dispositivo estão localizadas as correntes de saída: vazão de aerossol monodisperso (Q_{mono}), que consiste no aerossol classificado, e vazão de excesso (Q_{exc}), que contém as partículas que não foram selecionadas pela fenda de classificação ou que ficaram retidas no interior do DMA.

No interior do equipamento as partículas descrevem diferentes trajetórias de acordo com a carga em sua superfície. De acordo com a tensão negativa aplicada no eletrodo interno, uma estreita faixa de tamanhos de partículas com uma mobilidade elétrica específica será coletada. As partículas negativas sofrem efeito de repulsão devido a essa tensão, de modo que estas afastam-se do cilindro central, indo de encontro ao externo, sendo eliminadas na corrente de

excesso. As partículas neutras não sofrem efeito do campo elétrico e saem pela corrente de excesso. Já as partículas com carga positiva são atraídas pelo campo elétrico e se depositam em diferentes posições, do seguinte modo:

- Partículas com mobilidade elétrica maior que aquela pré-selecionada para coleta, ou seja, partículas com menor diâmetro que o selecionado, ficam retidas na porção superior do eletrodo interno, acima da fenda de classificação;
- Partículas com menor mobilidade, ou seja, maior diâmetro que o selecionado, são coletadas após a fenda de classificação, sendo eliminadas na corrente de ar de excesso;
- Partículas com mobilidade próxima ou equivalente a selecionada, ou seja, com diâmetro dentro da estreita faixa selecionada para classificação, são coletadas na fenda e formam a corrente de aerossol monodisperso.

Essa relação inversamente proporcional entre a mobilidade elétrica (Z_p) e o diâmetro da partícula (d_p) pode ser visualizada na Equação 2.12, introduzida anteriormente:

$$Z_p = \frac{neC}{3\pi\mu d_p}.$$

2.4.2 Componentes da velocidade da partícula

Uma vez dentro do DMA, a partícula se desloca por diferentes trajetórias, segunda sua mobilidade, e descrever esse movimento torna-se imprescindível para a operação do dispositivo. Assim, essa trajetória está relacionada as contribuições das componentes axial e radial, em termos de coordenadas cilíndricas:

1) Velocidade Axial:

Considerando \bar{v}_z como sendo a velocidade axial média da partícula, suposta como a mesmo do gás, a vazão volumétrica Q pode então ser expressa por:

$$Q = \bar{v}_z A. \quad (2.16)$$

Sendo A é a área da seção transversal da região anular do DMA, ela pode ser definida por:

$$A = A_e - A_i = \pi (r_e^2 - r_i^2), \quad (2.17)$$

em que A_e e A_i são respectivamente as áreas das seções transversais dos cilindros externo e interno e r_e e r_i são seus respectivos raios, conforme esquematizado na Figura 2.4.

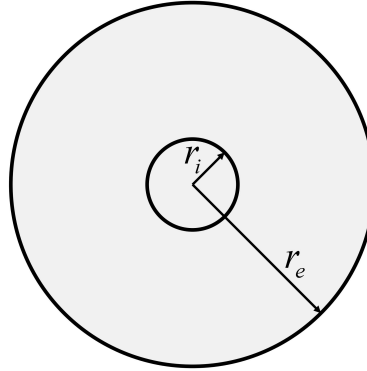


Figura 2.4 – Seção transversal do DMA.

Portanto, a velocidade axial média do aerossol e, por consequência, da partícula dentro do DMA pode ser representada por:

$$\bar{v}_z = \frac{Q}{\pi (r_e^2 - r_i^2)}. \quad (2.18)$$

2) Velocidade Radial:

A velocidade radial da partícula, \bar{v}_r , pode ser obtida a partir da seguinte equação:

$$\bar{v}_r = EZ_p, \quad (2.19)$$

em que E é a intensidade do campo elétrico, a qual para cilindros concêntricos pode ser dada através da Equação 2.20:

$$E = \frac{V}{r \ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right)}, \quad (2.20)$$

com V sendo a tensão elétrica aplicada no eletrodo interno ou central.

Já a mobilidade elétrica, Z_p , presente na Equação 2.19 pode ser obtida pela Equação 2.12, apresentada anteriormente:

$$Z_p = \frac{neC}{3\pi\mu d_p}.$$

2.4.3 Função de Transferência

Com o propósito de avaliar o funcionamento dos classificadores, isto é, sua capacidade de produzir um aerossol monodisperso a partir de um aerossol polidisperso, surge o conceito

de função de transferência, Ω . De acordo com Biskos (2004), a função de transferência de qualquer sistema de classificação por mobilidade elétrica é definida como a probabilidade de uma partícula com mobilidade elétrica Z_p na entrada do equipamento ser coletada na fenda de classificação, localizada na saída do mesmo. Martinsson et al. (2001) definiram função de transferência como a penetração de partículas em função da mobilidade elétrica para uma determinada tensão aplicada e configuração de vazões adotada. Portanto, ela pode ser entendida como a relação entre a concentração de partículas na saída (N_o) e concentração de partículas na entrada (N_i) (Song et al., 2006):

$$N_o = \Omega(Z_p) N_i. \quad (2.21)$$

Uma vez que o aerossol entra no DMA, as partículas com mobilidade maior que Z_p são coletadas antes da fenda de classificação, enquanto que aquelas com menor mobilidade, depois. Apenas uma estreita faixa de partículas, compreendidas em um intervalo de mobilidade elétrica $[Z_p - \Delta Z_p; Z_p + \Delta Z_p]$ possuem probabilidade de serem coletadas na fenda, o que leva a um formato triangular da função de transferência (Dalcin, 2013). A Figura 2.5 traz uma representação esquemática desse processo para um arranjo simples de classificação, onde partículas são introduzidas na entrada de aerossol e coletadas em um sensor à jusante.

O modelo de função de transferência triangular é bastante difundido e ficou caracterizado como a condição de idealidade da performance de um DMA, dependendo unicamente das relações entre as vazões de entrada e saída e vazão total (Martinsson et al., 2001). Essa idealidade na função de transferência é observada na operação do DMA com vazões simétricas, isto é, vazão de aerossol de excesso igual a vazão de ar de invólucro, e vazão de aerossol polidisperso igual a vazão aerossol monodisperso ($Q_{exc} = Q_{sh}$ e $Q_{poly} = Q_{mono}$), sendo este o modo operacional mais comumente utilizado (Karlsson; Martinsson, 2003). A Figura 2.5 retrata a função de transferência ideal.

No entanto, a idealidade da função de transferência dificilmente é alcançada. Segundo (Hummes et al., 1996) os desvios da idealidade são causados por efeitos difusivos que causam perdas nas correntes de entrada e saída e também ampliam o fluxo de aerossol, responsável por espalhar as partículas dentro do DMA. Segundo os autores, o equipamento trabalha bem na faixa de 50 a 500 nm. No entanto, torna-se gradativamente mais difícil classificar com a redução do diâmetro, especialmente partículas menores que 20 nm, devido ao aumento dos efeitos difusivos. Assim, a função de transferência triangular é estritamente válida na faixa

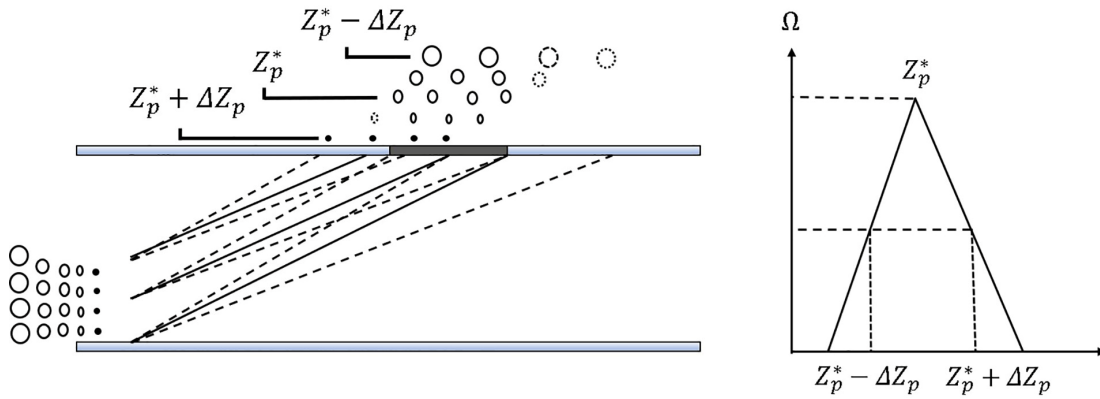


Figura 2.5 – Representação da função transferência do analisador de mobilidade (adaptado de Biskos (2004)). Z_p^* indica o ponto médio da função de transferência.

de tamanhos em que a difusão de partículas pode ser negligenciada (Hummes et al., 1996). Karlsson e Martinsson (2003) listaram, além dos efeitos difusivos, as imperfeições no projeto do DMA e vazões mal ajustadas como causas do desvio da idealidade e consequente degradação do formato triangular.

A função de transferência ideal, baseada em fluxos simétricos, pode ser caracterizada segundo sua altura (h), largura à meia altura ($FWHM$, *full width at half maximum*) e área (A) ((Martinsson et al., 2001)):

$$h = 1; \quad (2.22a)$$

$$FWHM = \theta Z_0 = \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} Z_0; \quad (2.22b)$$

$$A = h \cdot FWHM = \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} Z_0; \quad (2.22c)$$

em que θ é a largura à meia altura relativa (*relative full width at half maximum*, $\Delta Z_p / Z_0$ (Knutson; Whitby, 1975)) e Z_0 é a mobilidade elétrica no ponto médio, equivalente a Z_p^* .

O termo $FWHM$ é um parâmetro para caracterizar uma função ou uma curva e se refere ao seu abaulamento. Ele é dado pela diferença entre dois valores extremos da variável independente na região em que a função atinge metade de seu valor máximo, como apresenta a Figura 2.6.

Knutson e Whitby (1975) definiram o valor da mobilidade elétrica no centro do intervalo, Z_p^* , e a largura do intervalo, ΔZ_p , como segue:

$$Z_p^* = \frac{(Q_{sh} + Q_{exc})}{4\pi V L} \ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right). \quad (2.23)$$

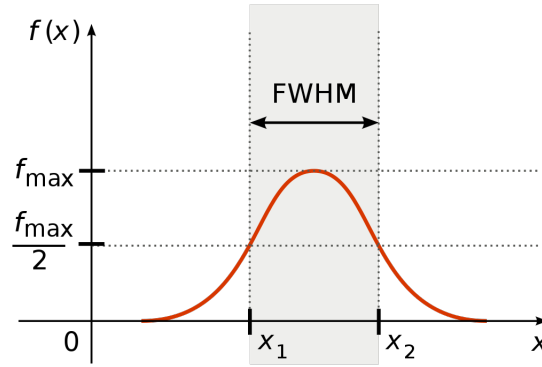


Figura 2.6 – Conceito de FWHM.

$$\Delta Z_p = \frac{(Q_{poly} + Q_{mono})}{4\pi V L} \ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right). \quad (2.24)$$

Assim:

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*} = \frac{Q_{poly} + Q_{mono}}{Q_{sh} + Q_{exc}}. \quad (2.25)$$

É válido destacar que o Z_p^* representa a mobilidade elétrica da partícula com a maior probabilidade de captura na fenda de classificação, visto que se refere ao pico da função de transferência. Desse modo, para fluxos simétricos ($Q_{exc} = Q_{sh}$ e $Q_{poly} = Q_{mono}$):

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*} = \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}}. \quad (2.26)$$

Segundo Hummes et al. (1996), no caso de não ter perdas e sem efeito difusivo, a altura da função de transferência deve ser 1 ($h = 1$), evidente na Equação 2.22a, e a largura relativa baseada na mobilidade elétrica deve ser igual a 0,1, ou seja, $\Delta Z_p/Z_p^* = 0,1$, que representa uma razão entre a vazão de ar de invólucro (ou de excesso) com relação ao aerossol polidisperso (ou monodisperso) de 10:1.

Assim a função de transferência ideal de Knutson e Whitby (1975) é:

$$\Omega(Z_p) = \begin{cases} 1 + \frac{Q_{sh}}{Q_{poly}} \left(\frac{Z_p}{Z_p^*} - 1 \right), & 1 - \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} \leq \frac{Z_p}{Z_p^*} \leq 1 \\ 1 + \frac{Q_{sh}}{Q_{poly}} \left(1 - \frac{Z_p}{Z_p^*} \right), & 1 < \frac{Z_p}{Z_p^*} \leq 1 + \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} \\ 0, & \frac{Z_p}{Z_p^*} < 1 - \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} \text{ ou } \frac{Z_p}{Z_p^*} > 1 + \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} \end{cases}. \quad (2.27)$$

Os intervalos de Z_p são adotados com respeito a continuidade da função em seu domínio. No modelo acima (2.27), as variáveis de projeto são as próprias condições de vazão adotadas na operação do equipamento. Uma vez que a função de transferência descreve a performance de um

DMA, fornecendo uma relação entre as vazões monodispersas e polidispersa, sua investigação torna-se imprescindível, de modo que constitui o foco deste trabalho. Dessa forma, diferentes modelos de função de transferência que expressam os desvios da idealidade serão apresentados em uma seção à parte.

2.4.4 Diâmetro da partícula coletada

Apresentado os princípios por traz do funcionamento do DMA, torna-se necessário abordar como é feito o cálculo do diâmetro da partícula coletada. Ao adentrar o DMA, a partícula atraída leva um tempo específico para percorrer o espaço anular (ou seja, a distância entre r_e e r_i), o qual é chamado de t_r . Esse tempo pode ser obtido a partir da derivada primeira do espaço percorrido, dr , com relação ao tempo gasto, dt , ou seja, a velocidade radial:

$$v_r = -\frac{dr}{dt}. \quad (2.28)$$

O sinal negativo no diferencial acima (2.28) é adotado para indicar o sentido contrário entre o movimento da partícula (do cilindro externo para o cilindro interno) e o sentido de crescimento da coordenada cilíndrica r (de dentro para fora).

Substituindo as Equações 2.19 e 2.20 em 2.28 e resolvendo a equação diferencial ordinária obtida é possível obter uma expressão para o tempo t_r como mostra a Equação 2.29:

$$t_r = \frac{1}{2} \frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{VZ_p} (r_e^2 - r_i^2). \quad (2.29)$$

Além do movimento radial da partícula, fruto do efeito de atração devido ao campo elétrico, a partícula também descreve um movimento axial, de modo que o tempo gasto para percorrer a distância L (Figura 2.3), t_z , é dado por:

$$t_z = \frac{L}{\bar{v}_z}. \quad (2.30)$$

Assim, substituindo a Equação 2.18 em 2.30, obtém-se:

$$t_z = \frac{L\pi (r_e^2 - r_i^2)}{Q}. \quad (2.31)$$

Para a partícula coletada na fenda de classificação, ou seja, para a partícula que possui diâmetro igual ou próximo ao diâmetro selecionada para coleta, os tempos t_r e t_z são iguais.

Isto é, o tempo gasto para a partícula percorrer a distância L é o mesmo gasto para percorrer o espaço anular. Essa igualdade deve-se ao movimento oblíquo descrito pela partícula. Portanto, igualando as Equações 2.29 e 2.31, tem-se a expressão para determinar a mobilidade da partícula coletada:

$$Z_p = \frac{Q}{2\pi V L} \ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right). \quad (2.32)$$

Portanto, observa-se que a mobilidade elétrica da partícula coletada na fenda depende das dimensões do DMA, da tensão aplicada (V) e da vazão total (Q) no interior do equipamento. Dessa forma, o diâmetro da partícula de coleta pode ser encontrado substituindo Z_p na Equação 2.32 pela expressão dada pela Equação 2.12, obtendo a seguinte equação:

$$d_p = \frac{2neLVC(d_p)}{3Q\mu \ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right)}. \quad (2.33)$$

Da Equação 2.33, destaca-se que o fator de Cunningham, C , é função de d_p (vide Equação 2.4), de modo que a obtenção de d_p se torna um processo iterativo.

Ademais, retomando a função de transferência ideal, de Knutson e Whitby (1975), observa-se que a largura da banda de mobilidade elétrica, $[Z_p^* - \Delta Z_p; Z_p^* + \Delta Z_p]$, representa as partículas com capacidade de serem coletadas. Assim, é possível determinar a mobilidade das partículas que indicam os limites inferior (Z_{p1}) e superior (Z_{p2}) desse intervalo, que podem ser equacionados como:

$$Z_{p1} = Z_p^* - \Delta Z_p; \quad (2.34a)$$

$$Z_{p2} = Z_p^* + \Delta Z_p. \quad (2.34b)$$

Sabe-se que o termo $FWHM$, presente no modelo triangular, representa a largura total na metade do ponto máximo. Assim, considerando um formato triangular ideal na função de transferência, esquematicamente representado na Figura 2.7, através de semelhança de triângulos é possível obter que $\Delta Z_p = FWHM$.

Dessa forma, tem-se que:

$$Z_{p1} = Z_p^* - FWHM = Z_p^* - \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} Z_p^*; \quad (2.35a)$$

$$Z_{p2} = Z_p^* + FWHM = Z_p^* + \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} Z_p^*. \quad (2.35b)$$

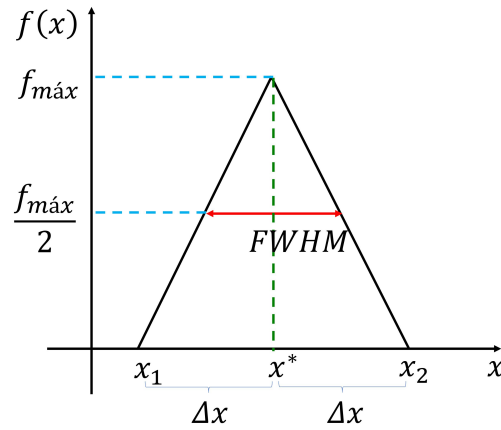


Figura 2.7 – Relação entre $FWHM$ e a largura da base do triângulo.

Simplificando:

$$Z_{p1} = Z_p^* \left(1 - \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} \right); \quad (2.36a)$$

$$Z_{p2} = Z_p^* \left(1 + \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} \right). \quad (2.36b)$$

A partir da Equação 2.12, pode-se então escrever os diâmetros das partículas referente as mobilidades elétricas Z_{p1} e Z_{p2} :

$$d_{p1} = \frac{neC_1}{3\pi\mu Z_{p1}} = \frac{neC_1}{3\pi\mu Z_p^* \left(1 - \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} \right)}; \quad (2.37a)$$

$$d_{p2} = \frac{neC_2}{3\pi\mu Z_{p2}} = \frac{neC_2}{3\pi\mu Z_p^* \left(1 + \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} \right)}. \quad (2.37b)$$

Ainda segundo a Equação 2.12, é possível também escrever o diâmetro da partícula com maior capacidade de ser coletada, d_p^* , ou seja, o diâmetro que possui a mobilidade elétrica Z_p^* :

$$d_p^* = \frac{neC^*}{3\pi\mu Z_p^*}. \quad (2.38)$$

Portanto, pode-se obter a relação entre os diâmetros que representam os limites inferior (d_{p1}) e superior (d_{p2}) da banda de classificação, segundo o modelo de função de transferência triangular ideal:

$$d_{p1} = d_p^* \frac{C_1}{C^*} \frac{1}{\left(1 - \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} \right)}; \quad (2.39a)$$

$$d_{p2} = d_p^* \frac{C_2}{C^*} \frac{1}{\left(1 + \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} \right)}. \quad (2.39b)$$

2.4.5 Balanço de Mobilidade

O processo de classificação de partículas em um DMA pode ser melhor visualizado na Figura 2.8. Foi visto que o ar limpo (tubos azuis) entra próximo ao eletrodo central, exercendo o arraste do aerossol polidisperso, o qual entra próximo ao eletrodo externo (tubos vermelhos). Assim, as partículas que adentram o DMA além de possuírem diferentes tamanhos, estão carregadas com diferentes cargas (segundo a distribuição de cargas da Tabela 2.4):

- As esferas verdes indicam partículas neutras, as quais não sofrem efeito do campo elétrico e são eliminadas na corrente de excesso;
- As esferas pretas representam as partículas negativas, as quais são repelidas pelo eletrodo central e acabam saindo também na corrente do ar de excesso;
- As esferas azuis indicam as partículas carregadas positivamente. Estas são atraídas pelo campo elétrico e três eventos podem ocorrer. Partículas menores que d_p^* são atraídas pelo eletrodo central, indo ao seu encontro. Partículas maiores são eliminadas na corrente de excesso. Por fim, aquelas com diâmetro igual ou próximo a d_p^* são recolhidas no aerossol monodisperso.

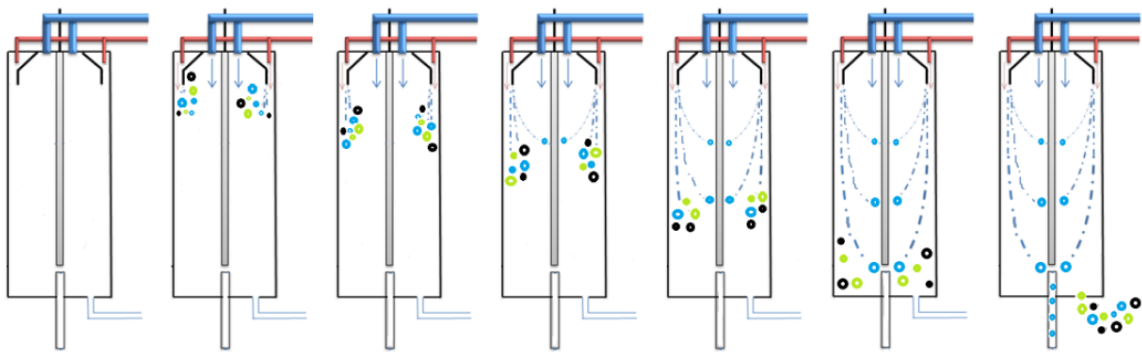


Figura 2.8 – Classificação de nanopartículas por mobilidade elétrica (Dalcin, 2013).

Assim, para o cálculo teórico da distribuição de tamanhos de nanopartículas nos aerossóis monodisperso e excesso, foi utilizado o balanço de mobilidade proposto por Dalcin (2013). Este foi baseado no balanço de distribuição de cargas de Wiedensohler (1988), adotando-se as seguintes hipóteses:

- Todas as partículas positivas de um mesmo tamanho e mesmo número de cargas são atraídas simultaneamente;

- Todas as partículas positivas menores que d_p^* são coletadas no eletrodo central;
- Todas as partículas com carga $n=+1$ e iguais a d_p^* são separadas na corrente de partículas monodispersas;
- Todas as partículas com carga $n=+1$ e maiores que d_p^* vão para a corrente de excesso;
- Todas as partículas negativas saem na corrente de excesso, uma vez que o cilindro externo se encontra aterrado;
- Não há perdas de massa por vazamento;
- Não há desprendimento de partículas (rugosidade $\gg d_p^*$).

Com base neste modelo, a concentração de partículas presentes no aerossol monodisperso pode ser determinada pelo produto da porcentagem de partículas com carga +1 (dado por Wiedensohler (1988)) pela concentração de partículas de referência do aerossol de entrada (determinada pelo SMPS), para cada tensão aplicada.

Destaca-se que em ambos os trabalhos (Gomes (2018) e Camargo (2019)) esta concentração de referência do aerossol de entrada foi obtida em equipamento de mobilidade elétrica comercial do tipo SMPS, do DEQ/UFSCAR, considerado como um padrão para a verificação do correto funcionamento dos DMAs projetados. Além disso, é válido destacar que para a faixa de tensão utilizada por ambos os autores em seus estudos e segundo o modelo de Wiedensohler (1988) (Equações 2.14 e 2.15), as partículas mais representativas, ou seja, aquelas que possuem uma probabilidade de carga maior que 20% foram aquelas que apresentam carga $n = -1$, 0 e +1, justificando a adoção deste intervalo de cargas no modelo de balanço de mobilidade apresentado.

Já a concentração no aerossol de excesso foi obtida pela subtração da concentração total de partículas entrando no DMA (dado pelo SMPS) pela concentração de partículas presentes na vazão monodispersa, menos o acúmulo de partículas no interior do equipamento (partículas com carga -1 e retidas no eletrodo central). Na corrente de excesso todas as partículas neutras, negativas e positivas com mobilidade menor que a faixa classificada na fenda foram contabilizadas e todas as partículas positivas com mobilidade superior a esta faixa foram consideradas acúmulo. Assim, foi possível prever a concentração na saída.

Sabe-se ainda que o aumento da tensão aplicada permite coletar partículas com menor mobilidade (Z_p), ou seja, partículas com maior d_p , como mostra a Equação 2.12. Então para

maiores tensões, menor será a concentração de partículas saindo no aerossol de excesso, pois mais partículas foram atraídas pelo eletrodo central ou coletadas na fenda de classificação.

Vale ressaltar que não era possível quantificar experimentalmente a concentração de partículas entrando nos DMAs em função do diâmetro das mesmas devido as limitações dos equipamentos projetados e do contador de partículas utilizado, por isso foi necessário o uso da distribuição de cargas e dos dados do SMPS do DEQ/UFSCAR.

2.5 MODELOS DE FUNÇÃO DE TRANSFERÊNCIA NÃO IDEAIS

Com o propósito de estudar os desvios da idealidade nos analisadores de mobilidade elétrica, diferentes modelos de função de transferência foram propostos ao longo do tempo. Tais modelos, de modo geral, baseiam-se em tentativas empíricas ou estudos fenomenológicos do processo, a fim de se obter uma função que possa ser representativa.

Modelos empíricos são baseados em resultados experimentais obtidos no próprio processo. Estes resultados são correlacionados, geralmente, através do emprego de técnicas de regressão, associando parâmetros de desempenho do processo com as variáveis operacionais. Este tipo de modelo é restrito, não podendo ser extrapolado para condições sob as quais as variações dos parâmetros não foram estudadas (Sodre, 2007). Por sua vez, modelos fenomenológicos são baseados nos princípios básicos de conservação de massa e energia. Para isso, segundo Resende et al. (2010), são necessárias algumas etapas. A primeira delas é a definição do sistema a ser modelado, em seguida a escolha das variáveis dependentes fundamentais as quais descrevem o sistema. O terceiro passo é a escolha das variáveis de estado que permitem medir as variáveis dependentes fundamentais.

Com relação a função de transferência, os desvios da idealidade degradam o seu formato triangular. Esta degradação foi estudada por Hummes et al. (1996), que reportaram que a função de transferência se torna mais ampla, mais “aberta”, mas mantém constante sua área, quando considerada a ampliação da difusão (responsável por espalhar as partículas), mas desconsiderada as perdas por difusão; já com ambos os efeitos levados em conta, perdas e ampliação, a função adquire uma menor área. Hummes et al. (1996) concluíram que a área da função de transferência diminui com o aumento das perdas, ou seja, ela decresce com a diminuição do tamanho da partícula.

Sobre esses desvios, Dalcin (2013) reportou que em típicos classificadores de aerossol,

como o DMA, cuja a largura da fenda de classificação é muito estreita, comparada ao comprimento total da coluna do analisador, as funções transferência geralmente têm uma forma triangular para uma ampla faixa de condições operacionais. Já em outros instrumentos que possuem maiores pontos de coleta (como os anéis do eletrômetro do DMS), as características geométricas levam a uma função de transferência trapezoidal.

Desse modo, nesta seção serão abordadas diferentes formas de tratar a função de transferência, divididas em dois grupos, Modelos Algébricos e Modelos Diferenciais, como mostra a Figura 2.9. Destaca-se que modelo Triangular, referente a idealização do processo de classificação no DMA, foi discutido anteriormente, de modo que o foco nesta seção recai sobre os modelos não ideais.

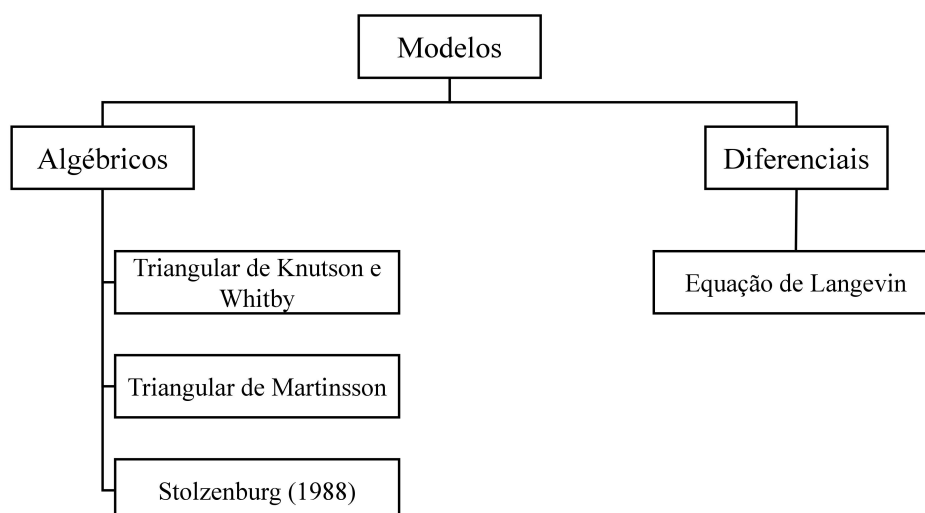


Figura 2.9 – Classificação dos modelos de função de transferência abordados.

2.5.1 Função de Transferência Triangular de Martinsson

Martinsson et al. (2001) propuseram um modelo baseado na função de transferência triangular, em que novos parâmetros foram incluídos, a fim de prever os desvios da idealidade. Os autores desenvolveram um método para estimar as características não ideais da função de transferência triangular de uma DMA individualmente. O método proposto considerou três DMAs de características desconhecidas, que foram usados em três rodadas de experimentos dois a dois de acordo com um cronograma fixo. O aerossol polidisperso foi gerado através de uma solução de cloreto de sódio introduzida em uma corrente de ar seco, livre de partículas.

Assim, Martinsson et al. (2001) propuseram dois novos parâmetros ao modelo de função e transferência. Um destes descreve a degradação da largura da função enquanto conserva sua área, batizado de parâmetro de ampliação, μ (*broadening parameter*). O outro leva em consideração as perdas de partículas, chamado parâmetro de perda, λ (*loss parameter*). O efeito destes parâmetros pode ser visualizado na Figura 2.10, onde se observa que μ é capaz de ampliar a distribuição, conservando a área da função, enquanto que λ reduz a área, conservando a largura da distribuição.

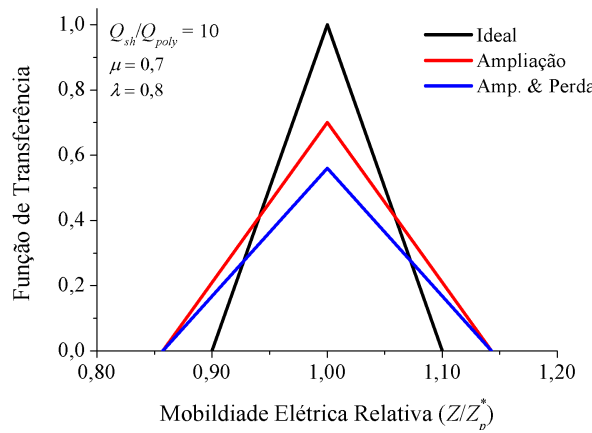


Figura 2.10 – Efeito dos parâmetros μ e λ na função de transferência (adaptado de Martinsson et al. (2001)).

Desse modo, Martinsson et al. (2001) introduziram essas não-idealidades com base nas Equações 2.22a, 2.22b e 2.22c, de modo que elas se tornam:

$$h = \lambda\mu; \quad (2.40a)$$

$$FWHM = \theta Z_p^* = \frac{Q_{poly}}{\mu Q_{sh}} Z_p^*; \quad (2.40b)$$

$$A = \lambda \frac{Q_{poly}}{Q_{sh}} Z_p^*. \quad (2.40c)$$

Nessas equações a altura, h , foi obtida a partir da relação da distribuição triangular entre a área e a largura à meia altura, $h = A/FWHM$. Assim, a função de transferência incluindo esses parâmetros de desvio da idealidade se torna (Martinsson et al., 2001):

$$\Omega(Z_p) = \begin{cases} \lambda\mu \left(1 + \mu \frac{Q_{sh}}{Q_{poly}} \left(\frac{Z_p}{Z_p^*} - 1 \right) \right), & \text{se } 1 - \frac{Q_{poly}}{\mu Q_{sh}} \leq \frac{Z_p}{Z_p^*} \leq 1 \\ \lambda\mu \left(1 + \mu \frac{Q_{sh}}{Q_{poly}} \left(1 - \frac{Z_p}{Z_p^*} \right) \right), & \text{se } 1 < \frac{Z_p}{Z_p^*} \leq 1 + \frac{Q_{poly}}{\mu Q_{sh}} \\ 0, & \text{se } \frac{Z_p}{Z_p^*} < 1 - \frac{Q_{poly}}{\mu Q_{sh}} \text{ ou } \frac{Z_p}{Z_p^*} > 1 + \frac{Q_{poly}}{\mu Q_{sh}} \end{cases} \quad (2.41)$$

Os parâmetros λ e μ assumem valores entre 0 e 1, e o caso ideal é obtido quando ambos se tornam 1, ou seja, $\lambda = \mu = 1$, de modo que a Equação 2.41 se torna equivalente a Equação 2.27.

2.5.2 Função de Transferência de Stolzenburg

Stolzenburg (1988) estudou a classificação de partículas de um aerossol contendo nanopartículas de cloreto de sódio, adicionadas a uma corrente de ar limpo através de um atomizador. O equipamento considerado era composto por um DMA e um contador de partículas por condensação, que media a concentração de partículas carregadas classificadas pelo DMA.

Neste estudo, Stolzenburg (1988) propôs uma aproximação semi-analítica para a função de transferência, a qual leva em consideração a ampliação da difusão (espalhamento de partículas), mas não as perdas no DMA. Esse modelo possui um formato de “sino” e pode ser calculado a partir de informações das vazões, da geometria do DMA e da tensão aplicada.

Visto que a difusão de partículas leva a uma distorção significativa da função de transferência, principalmente para partículas menores, Stolzenburg (1988) considerou o movimento Browniano das partículas dentro do DMA, assumindo uma distribuição Gaussiana destas ao redor das suas trajetórias não difusivas. Com uma suposição adicional de perdas de partículas na parede desprezíveis, a função de transferência foi estimada integrando a distribuição Gaussiana sobre todas as linhas de fluxo, tanto de partículas entrando, quanto saindo. Assim, este modelo pode ser expresso como:

$$\Omega(\tilde{Z}_p) = \frac{\sigma}{\sqrt{2}\beta(1-\delta)} \left[\begin{aligned} &\varepsilon \left(\frac{\tilde{Z}_p - (1+\beta)}{\sqrt{2}\sigma} \right) + \varepsilon \left(\frac{\tilde{Z}_p - (1-\beta)}{\sqrt{2}\sigma} \right) + \\ &-\varepsilon \left(\frac{\tilde{Z}_p - (1+\beta\delta)}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \varepsilon \left(\frac{\tilde{Z}_p - (1-\beta\delta)}{\sqrt{2}\sigma} \right) \end{aligned} \right]. \quad (2.42)$$

Sendo \tilde{Z}_p a mobilidade elétrica adimensional da partícula (Z_p/Z_p^*):

$$\tilde{Z}_p = \frac{4\pi LV Z_p}{Q_{sh} + Q_{exc}} \frac{1}{\ln(r_e/r_i)}. \quad (2.43)$$

Os parâmetros de fluxos adimensionais, β e δ , são:

$$\beta = \frac{Q_{poly} + Q_{mono}}{Q_{sh} + Q_{exc}}. \quad (2.44)$$

$$\delta = \frac{Q_{mono} - Q_{poly}}{Q_{mono} + Q_{poly}}. \quad (2.45)$$

Ademais, σ é o deslocamento difusivo adimensional da partícula no classificador, dado por:

$$\sigma = \sqrt{G \tilde{Z}_p \ln \left(\frac{r_e}{r_i} \right) \frac{kT}{neV}}, \quad (2.46)$$

em que k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura dentro do DMA na região de classificação, n é o número de cargas elementares (e) carregadas positivamente e G é um fator geométrico definido como:

$$G = 4 \frac{(1 + \beta)^2}{1 - \gamma} \left[I(\gamma) + \frac{1}{(2\kappa(1 + \beta))^2} \right], \quad (2.47)$$

com γ , κ , $I(\gamma)$ sendo fatores geométricos do DMA dados por:

$$\gamma = \left(\frac{r_e}{r_i} \right)^2. \quad (2.48)$$

$$\kappa = \frac{Lr_e}{(r_e^2 - r_i^2)}. \quad (2.49)$$

$$I(\gamma) = \frac{\frac{1}{4}(1 - \gamma^2)(1 - \gamma^2) + \frac{5}{18}(1 - \gamma^3)(1 - \gamma) \ln \gamma + \frac{1}{12}(1 - \gamma^4) \ln^2 \gamma}{(1 - \gamma) \left[-\frac{1}{2}(1 + \gamma) \ln \gamma - (1 - \gamma) \right]^2}. \quad (2.50)$$

Por fim,

$$\varepsilon(x) = x \cdot \text{erf}(x) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2). \quad (2.51)$$

Tal formulação matemática dá a função de transferência de Stolzenburg um formato de sino. Mamakos et al. (2007) compararam essa função com a função ideal de Knutson e Whitby e observaram que a primeira possui um menor pico e uma banda de mobilidade elétrica mais larga, no entanto, elas apresentam o mesmo ponto central de mobilidade elétrica e áreas abaixo da função coincidentes. Além disso, observaram que a distorção no formato da função de transferência diminui com o aumento do tamanho das partículas e ela aproxima-se assintoticamente da forma triangular de Knutson e Whitby. Dalcin (2013) ainda reportou que a maior contribuição do trabalho de Stolzenburg foi a introdução dos efeitos difusivos na função de transferência.

A partir do modelo de Stolzenburg para a função de transferência, diversos trabalhos foram conduzidos com foco no estudo da difusão na separação e classificação de partículas no DMA. Seol et al. (2002) propuseram um novo DMA com coluna variável para aumentar a faixa

de classificação, e os resultados obtidos foram avaliados com base na função de Stolzenburg, que demonstrou que o equipamento é capaz de medir partículas de 1 nm até centenas de nanômetros, ajustando a altura da coluna. Karlsson e Martinsson (2003) estudaram o efeito da malha de arame, localizada na entrada do DMA, para distribuir o fluxo de ar de invólucro, através da análise do modelo de Stolzenburg. Song et al. (2006) avaliaram experimental e numericamente a performance de um Long-DMA na classificação de partículas de prata de 5-30 nm. Estes pesquisadores determinaram a trajetória da partícula com base no modelo de Stolzenburg e utilizaram *CFD* (fluidodinâmica computacional) para analisar o fluxo de aerossol na fenda de entrada, obtendo resultados experimentais em concordância com a predição teórica para partículas maiores que 10 nm. Song e Dhaniyala (2007) desenvolveram um DMA de fluxos cruzados de aerossol polidisperso e ar de invólucro, ao contrário da configuração usual. Eles avaliaram o desempenho do equipamento com base no modelo de Stolzenburg, obtendo resultados semelhantes ao projeto padrão para um regime não difusivo. Cai et al. (2017) desenvolveram um mini-cyDMA para a classificação de partículas menores que 3 nm, com foco na caracterização de partículas atmosféricas recém-formadas e partículas de fuligem geradas por chama, e utilizaram o modelo de Stolzenburg para avaliar os perfis de concentração de partículas com diâmetros de 1,16 nm, 1,47 nm e 1,78 nm.

2.5.3 Equação de Langevin

O modelo de Langevin é representado por uma equação diferencial estocástica capaz de descrever o movimento browniano (Silva; Lima, 2007). Este é um tipo de equação diferencial em que um ou mais termos (variáveis) são um processo estocástico, resultando numa solução que também é estocástica. Um processo estocástico é a contrapartida probabilística de um processo determinístico Schadschneider et al. (2010). Isto é, ao invés de um processo que possui um único modo de evoluir, como na solução de uma equação diferencial ordinária, em um processo estocástico há uma indeterminação: mesmo que se conheça a condição inicial, existem várias, por vezes infinitas, direções nas quais o processo pode evoluir. Assim, os modelos estocásticos são utilizados para fornecer a probabilidade de um determinado valor ocorrer para uma variável, de modo que a solução é uma probabilidade e não um valor exato, como em um processo determinístico.

As equações diferenciais estocásticas foram largamente estudadas no início do século XIX por Robert Brown. Segundo Silva e Lima (2007), Brown observou o movimento irregular de

pequenas partículas imersas numa solução e notou que elas adquirem um movimento errático, que ficou posteriormente conhecido como movimento browniano. Futuramente, percebeu-se que esse movimento aleatório, de “zigue-zague”, ocorria devido às colisões com as moléculas do fluido. Verificou-se que suas trajetórias não apresentavam tangentes (ou seja, as curvas não seriam diferenciáveis), e também que o movimento randômico aparentemente nunca cessava (Silva; Lima, 2007).

Em 1908, Paul Langevin, físico francês, estudou esse com base em uma equação diferencial estocástica, que ficou conhecida como Equação de Langevin (Silva; Lima, 2007):

$$\frac{dv}{dt} = -\gamma v + \xi(t), \quad (2.52)$$

em que v representa a velocidade da partícula e os dois termos do lado direito representam a influência do meio sobre o movimento dessa partícula. O primeiro termo $(-\gamma v)$ indica uma força que varia lentamente, representando a fricção dinâmica sobre o movimento da partícula, em que γ é o coeficiente de viscosidade do meio. O segundo termo indica uma força aleatória, $\xi(t)$, que varia rapidamente em comparação com os tempos de observação, ou seja, é uma força flutuante, característica de equações diferenciais estocásticas (Silva; Lima, 2007).

Desse modo, a equação de Langevin se tornou uma importante ferramenta para o cálculo da trajetória da partícula, permitindo a condução de estudos envolvendo esta abordagem para a medição da função de transferência. Song et al. (2005) avaliaram numericamente a função de transferência de um DMA de baixa pressão (*Low Pressure DMA*) usando a equação de Langevin. Neste estudo, simularam o percurso de uma partícula, de modo que para cada *time step* resolveram a equação de Langevin, obtendo a sua trajetória dentro do dispositivo, e com um contador de partículas na saída para determinar a concentração das mesmas, obteve-se a função de transferência e esta foi comparada com o modelo de Stolzenburg. Assim, foi possível avaliar a influência do movimento browniano e do valor do *time step* na simulação.

Song et al. (2006), trabalhando com um aerossol composto de nanopartículas de prata, também resolveram numericamente a equação de Langevin para calcular a trajetória da partícula em um Long-DMA, comparando os resultados obtidos com a função de Stolzenburg. Nestes dois trabalhos citados, a equação de Langevin adotada no cálculo da trajetória da partícula

sujeita a uma força externa em um fluxo foi (Song et al., 2005):

$$m_p \frac{d(v_p)}{dt} = F_k - m_p \beta_f (v_p - U) + X_k; \quad (2.53a)$$

$$\langle X_k \rangle = 0; \quad (2.53b)$$

$$\langle X_k^2 \rangle = 2\beta_f m_p kT; \quad (2.53c)$$

em que t é o tempo, m_p é a massa da partícula, β_f é a constante de fricção ($\beta_f = 3\mu d_p/m_p C$, sendo μ a viscosidade do gás e C o fator de Cunningham), v_p é a velocidade da partícula, U é velocidade do fluido no local da partícula, F_k é a força externa (incluindo força elétrica e a força de arraste), X_k é força aleatória, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Ademais, o termo $\langle X_k \rangle$ indica média e $\langle X_k^2 \rangle$ o valor quadrático médio da força aleatória. Assim, o movimento browniano é mensurado através desse termo X_k (Song et al., 2005).

Em comparação a Equação de Langevin geral (Equação 2.52), observa-se que Song et al. (2005) adicionaram um termo, F_k , para representar a força de campo, no caso a força elétrica, e um termo para representar a força de arraste, no caso $m_p \beta_f U$. Assim, os demais termos da Equação 2.53a ($m_p \beta_f v_p$ e X_k) são equivalentes aos termos do lado direito da Equação 2.52.

Percebe-se que neste método é adotada uma abordagem Euler-Lagrange, em que o fluido é tratado como uma fase contínua, enquanto que as partículas são retratadas como uma fase dispersa, resolvida através do rastreamento de um grande número de partículas, desse modo, a trajetória da partícula é computada em sucessivos *time steps* (Ramechecandane et al., 2011).

Ramechecandane et al. (2011) também utilizaram o procedimento de cálculo da função de transferência através da resolução numérica da equação de Langevin para trajetória da nanopartículas de prata. Neste trabalho, essa metodologia numérica foi comparada as funções de transferência de Knutson e Whitby e de Stolzenburg. Os resultados reportados com a metodologia de Langevin estiveram em boa sintonia com o modelo de Stolzenburg, sendo contabilizada o efeito browniano sobre o processo. A equação adotada para as nanopartículas sujeitas ao campo elétrico foi (Ramechecandane et al., 2011):

$$\frac{dv_p}{dt} = \frac{3\pi\mu d_p}{m_p C} (U - v_p) + B(t) + \frac{neE}{m_p} + g; \quad (2.54a)$$

$$\frac{dx_p}{dt} = v_p. \quad (2.54b)$$

O primeiro termo do lado direito da Equação 2.54a corresponde a força de arraste devido ao deslizamento relativo entre a partícula e o fluido, sendo então equivalente ao segundo

termo da equação de Song et al. (2005) (Equação 2.53b). O segundo termo corresponde a força browniana por unidade de massa, similar a força aleatória do modelo anterior. O terceiro indica a força elétrica por unidade de massa agindo na partícula, representando a força de campo. Por fim, o último corresponde a aceleração da gravidade, um termo adicional de Ramechecandane et al. (2011), em comparação com o modelo de Song et al. (2005). Além disso, o termo x_p é a posição da partícula, de modo que em cada *time step* é calculada sua posição e velocidade, a fim de prever a sua trajetória.

2.6 OTIMIZAÇÃO E PROBLEMA INVERSO

Visto que o objetivo deste trabalho é propor e resolver um problema inverso para a caracterização da separação de nanopartículas em um DMA, utilizando o algoritmo de Evolução Diferencial como ferramenta de otimização, as próximas seções dedicam-se a apresentar os conceitos por trás desta técnica.

2.6.1 Formulação de um Problema de Otimização

A otimização consiste em melhorar algo existente, em projetar algo novo com maior eficiência e menor custo, visando obter a melhor configuração de um projeto sem ter que testar todas as possibilidades (Saramago, 1999). Esse processo tem como vantagens a redução do tempo dedicado ao projeto, possibilitar o tratamento simultâneo de uma grande quantidade de variáveis e restrições de difícil visualização gráfica e possibilitar a obtenção de soluções não tradicionais com menor custo. No entanto, o autor também citou algumas limitações da otimização, como o aumento do tempo computacional com o aumento do número de variáveis de projeto, o surgimento de funções descontínuas que apresentam lenta convergência e funções com a presença de mínimos locais de modo que o global raramente é obtido (Saramago, 1999).

O problema de otimização apresenta três características principais segundo Lobato (2008): a função objetivo, as variáveis de projeto e as restrições. A função objetivo define a característica do sistema que se deseja aperfeiçoar e é representada por uma equação matemática dependente (explicitamente ou não) das variáveis de projeto. Estas últimas, também chamadas de variáveis de decisão ou busca, por sua vez, são o conjunto de parâmetros que podem influenciar no valor da função objetivo. Já as restrições são características dependentes das variáveis de projeto e que limitam os valores da função objetivo a uma determinada região de projeto.

Matematicamente, o problema de otimização consiste em minimizar ou maximizar um vetor de funções objetivo, sujeitas ou não, a restrições de igualdade, desigualdade e restrições laterais. Este pode ser escrito conforme as equações a seguir (Vanderplaats, 1999):

$$\min (\text{ou max}) FO(X), X = [X_1, X_2, \dots, X_n]^T, \quad (2.55)$$

sujeito à:

$$p_L(X) = 0, L = 1, 2, \dots, k; \quad (2.56a)$$

$$g_j(X) \geq 0, j = 1, 2, \dots, J; \quad (2.56b)$$

$$X_i^L \leq X \leq X_i^U, i = 1, 2, \dots, n; \quad (2.56c)$$

em que FO representa a função objetivo, g e p são vetores que representam as restrições de desigualdade e igualdade respectivamente, e X^L e X^U os limites inferior e superior do vetor de variáveis de projeto X . O vetor de funções objetivo e as funções de restrições podem ser funções lineares ou não lineares em relação às variáveis de projeto, implícitas ou explícitas, calculadas por técnicas analíticas ou numéricas.

2.6.2 Classificação dos Métodos de Otimização

Os métodos de otimização são classificados em duas classes: a Determinística (ou Clássica) e a Não-Determinística (Técnicas Inspiradas na Natureza ou Heurística ou Evolutiva ou Natural). Os Métodos Clássicos são fundamentados em princípios do Cálculo Diferencial e Integral, ou seja, fazem uso de informações sobre o gradiente da função objetivo e das restrições para a determinação da direção de busca do ótimo (Lobato, 2008). De forma geral, pode-se dizer que estes possuem como grande vantagem, rápida taxa de convergência quando uma “boa” estimativa inicial para o projeto for fornecida, o que implica em um pequeno número de avaliações da função objetivo. Contudo, estes métodos têm uma inabilidade intrínseca em lidar com mínimos locais. Como tais métodos investem todo esforço em um único ponto do espaço de projeto, ao se depararem com mínimos locais não conseguem avançar, convergindo prematuramente para um mínimo local (Vanderplaats, 1999).

Essas técnicas ainda podem apresentar dificuldades numéricas e problemas de robustez relacionados com a falta de continuidade das funções a serem otimizadas ou de suas restrições, funções não convexas, multi-modalidade, existência de ruídos nas funções e necessidade de se trabalhar com valores discretos para as variáveis (Saramago, 1999). Segundo Vanderplaats

(1999), os Métodos clássicos baseiam-se na procura iterativa caracterizada pela determinação da direção de busca, através da execução de uma busca unidimensional, e da obtenção do tamanho do passo nessa direção. Este processo iterativo é finalizado através da definição do número máximo de iterações ou se nenhuma alteração absoluta ou relativa no valor da função objetivo é obtida ou se existe obediência no atendimento às condições de Kuhn-Tucker. Estas condições são utilizadas na verificação periódica da convergência, sendo responsáveis por examinar os valores das restrições e da função objetivo, decidindo sobre a continuidade do procedimento de otimização (Lobato, 2008).

Dentro desta classe, citam-se os Métodos de Ordem Zero, Primeira e Segunda Ordem. Os Métodos de Ordem Zero são caracterizados por sua simplicidade conceitual e facilidade de implementação, não envolvendo o cálculo de derivadas. No entanto, requerem um grande número de avaliações da função objetivo, aumentando o esforço computacional (Lobato, 2008). Dentre estes, destaca-se o Método de Powell, caracterizado por realizar buscas unidirecionais inicialmente na direção de cada variável de forma iterativa, definindo a partir daí a próxima direção de busca como uma combinação linear das anteriores (Vanderplaats, 1999).

Os métodos de Primeira Ordem são baseados na utilização de informações do gradiente da função objetivo com relação às variáveis de projeto, sendo então mais eficientes que os métodos anteriores. Em contrapartida, adicionam certo nível de dificuldade para trabalhar com problemas de alta dimensão (Lobato, 2008). Como exemplo, pode-se citar o Método de Máxima Descida, que estabelece como direção de busca aquela contrária à do gradiente da função objetivo no ponto avaliado (Vanderplaats, 1999). Por fim, os Métodos de Segunda Ordem utilizam informações da matriz hessiana em sua formulação, com destaque para o Método de Newton caracterizado pela obtenção desta matriz através de Série de Taylor, que apresenta como ponto negativo a dificuldade na obtenção analítica da matriz hessiana para problemas complexos ou de dimensão elevada (Lobato, 2008).

Já as Técnicas Inspiradas na Natureza, ou Não-Determinística, são baseadas em fenômenos naturais, físicos, químicos, biológicos ou em abordagens puramente estruturais (Deb, 2001; Lobato, 2008). Nessa metodologia, a função objetivo é avaliada várias vezes, sendo possível trabalhar com vários pontos do espaço de projeto ao mesmo tempo (população de pontos candidatos à solução do problema de otimização) em uma iteração (geração), o que naturalmente eleva o custo computacional destes métodos (Deb, 2001; Lobato, 2008). Entretanto, esta dificuldade é compensada pela menor probabilidade que estes métodos têm de se deixarem prender

em mínimos locais, isto é, são reconhecidamente métodos de busca global (Deb, 2001).

Estes baseiam-se em metodologias como a Estratégia Evolutiva, concebida para o estudo de problemas de engenharia, que opera com cromossomos na forma de vetores de números reais e originalmente na proporção de 1+1, ou seja, cada genitor gera um herdeiro por geração, normalmente por mutações distribuídas (Lobato, 2008). E ainda em técnicas como os Algoritmos Genéticos, que operam com uma população de indivíduos representados por cromossomos, os quais durante o processo de evolução são submetidos ao procedimento de seleção e reprodução, onde são aplicados os operadores de recombinação e mutação, que são inspirados nos mecanismos naturais da genética (Goldberg, 1989). Como exemplo desta classe de métodos bio-inspirados pode-se citar o algoritmo de Evolução Diferencial, importante representante deste grupo e técnica adotada neste trabalho, o qual será abordado em tópico próprio.

2.6.3 Problema Inverso

Os problemas abordados em engenharia podem ser classificados em dois grandes grupos: os problemas diretos e os problemas inversos. A distinção entre o que seja um problema direto ou inverso para um dado fenômeno está ligada à interpretação das entradas e saídas do sistema em estudo como mostrado na Figura 2.11.

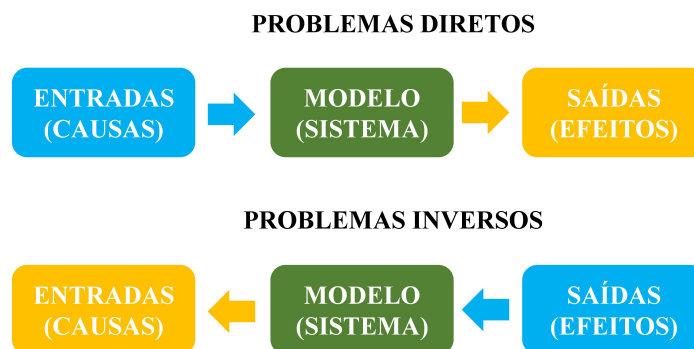


Figura 2.11 – Problemas Diretos e Inversos (Silva-Neto; Moura-Neto, 2005).

Os problemas diretos são aqueles que, conhecido uma determinada entrada (causa), a sua saída (efeito) pode ser obtida a partir da resolução de um modelo que o representa (Velho, 2008). Como exemplo, conhecendo-se o modelo e os parâmetros de um secador, pode-se simular as distribuições de umidade e temperatura. Já no problema inverso, deseja-se determinar características do modelo ou os parâmetros do sistema, uma vez conhecidas tanto a entrada

como a saída (Velho, 2008). Como exemplo deste tipo de problema pode-se citar a determinação dos parâmetros das equações constitutivas através do uso de resultados experimentais.

Segundo (Sousa, 2009), dois problemas inversos podem ser visualizados a partir de um problema direto. O primeiro seria encontrar a causa de um efeito observado. O segundo seria a identificação do modelo: dada uma informação de causa-efeito, deseja-se encontrar o modelo que represente este fenômeno. Exemplificando, um problema direto trivial seria encontrar a solução dado uma equação. Neste caso, o problema inverso seria encontrar a equação a partir de sua solução. Outro problema direto seria quando se tem dois números e se quer encontrar seu produto. Nesse caso, o problema inverso seria encontrar o par de números que, quando multiplicados, totalizaria o número fornecido inicialmente (Sousa, 2009).

O estudo e a aplicabilidade dos problemas inversos são de grande importância, pois só é possível simular um modelo, considerando diferentes condições de operação, se for conhecido os parâmetros que o caracterizam (Lobato, 2008).

Matematicamente, o problema inverso consiste na determinação dos parâmetros das equações empíricas através da minimização do funcional FO definido pelo somatório das diferenças entre os valores calculados e experimentais, conforme a seguinte equação:

$$FO = \sum_{i=1}^n (\theta^{calc} - \theta^{exp})^2, \quad (2.57)$$

em que θ^{calc} e θ^{exp} representam os valores da variável dependente calculada e experimental, respectivamente e n é o número de pontos experimentais considerados.

Assim, para resolver esta equação utiliza-se alguma técnica de otimização, como por exemplo, o algoritmo de Evolução Diferencial.

2.6.4 Algoritmo de Evolução Diferencial

A Evolução Diferencial (ED) é um algoritmo evolutivo proposto por Storn e Price (1995) para problemas de otimização. Essa técnica apresenta uma concepção puramente matemática, baseada em operações vetoriais, sendo considerada uma abordagem estrutural.

O seu sucesso se deve a sua simplicidade conceitual, por ser de fácil aplicabilidade e pela quantidade de estudos de casos distintos já estudados pela literatura especializada, onde alguns exemplos serão citados a seguir. Paiva (2011) aplicou o método para um projeto de otimização de um ciclo de refrigeração por compressão de vapores de dois estágios através da

análise energética. Karaboğa e Okdem (2004) compararam o desempenho do algoritmo ED com algoritmos genéticos e evidenciaram que o algoritmo ED possui velocidade de convergência significativamente melhor, levando a abordagens promissoras em engenharia. Tsai (2015) propôs um algoritmo de evolução diferencial aperfeiçoado para resolver problemas não lineares e projetos de engenharia, que provou ser capaz, viável e robusto, com resultados melhores e performance mais proeminente que métodos descritos na literatura. Ribeiro (2016) aplicou ferramentas computacionais de busca e otimização, com foco na ED, para reconstruir imagens de tomografia por impedância elétrica, técnica que visa reconstruir imagens do interior do corpo de forma não-invasiva através da aplicação de corrente elétrica e medições dos potenciais de borda de corpo. E Ali et al. (2019) propuseram uma nova ferramenta de mapeamento para o algoritmo de ED, capaz de mapear variáveis contínuas para as discretas e direcioná-las para a otimização, na resolução de problemas combinatórios genéricos, mostrando-se promissor e superando limitações de outras técnicas.

Em linhas gerais, esta poderosa ferramenta de otimização consiste na realização de operações vetoriais para a geração de uma população de candidatos a solução do problema. Neste caso, a diferença ponderada entre dois indivíduos (genitores secundários) é adicionada a um terceiro indivíduo (genitor principal). O indivíduo gerado através deste esquema é avaliado pela função objetivo e pode inclusive substituir indivíduos malsucedidos nas gerações seguintes. Segundo Ribeiro (2016) a ideia principal do algoritmo é gerar novos vetores de parametrização a partir de operadores de mutação e cruzamento (baseado nas teorias de Mendel), e utilizar a seleção (baseada no Darwinismo) como operador que determina qual desses vetores irá sobreviver para a próxima geração. A Figura 2.12 traz a fundamentação teórica do algoritmo de ED.

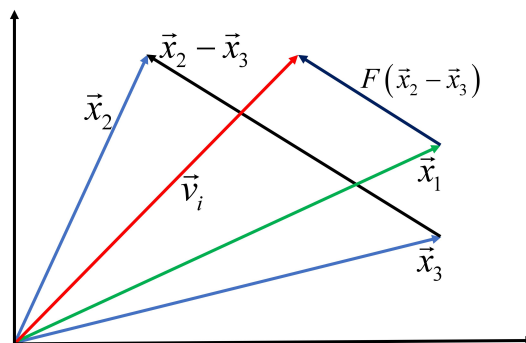


Figura 2.12 – Fundamentação teórica do algoritmo de Evolução Diferencial (Lobato, 2008).

A partir de uma população inicial, três vetores são escolhidos aleatoriamente (\vec{x}_1 , \vec{x}_2 e \vec{x}_3) e dois deles são tomados para realizar a subtração dos mesmos (no caso, \vec{x}_2 e \vec{x}_3). Essa di-

ferença obtida é multiplicada por um escalar F , que leva a um novo vetor com módulo diferente da subtração original. Esse novo vetor é somado ao vetor \vec{x}_1 , fornecendo um novo indivíduo \vec{v}_1 , que indicará uma nova posição no espaço. Em síntese, esse novo vetor é dado por:

$$\vec{v}_i = \vec{x}_1 + F (\vec{x}_2 - \vec{x}_3). \quad (2.58)$$

O algoritmo mantém o tamanho da população constante, que consiste em NP vetores de valor real D -dimensional, $x_{j,i,G}$, com $i = 1, 2, \dots, NP$; e $j = 1, 2, \dots, D$, em que j indica a dimensão do vetor, i indica o índice de população e G é a geração da população (Oliveira, 2006).

O procedimento geral adotado neste algoritmo de otimização é dado pelas seguintes etapas:

i. Inicialização:

O algoritmo é iniciado com a geração de uma população inicial de indivíduos (ou vetores de parâmetros) elegíveis a solução do problema, escolhidos aleatoriamente e com distribuição uniforme, compreendidos dentro das fronteiras de espaço de busca delimitadas pelo usuário (a solução do problema deverá ser encontrada dentro deste domínio) (Sauer, 2007; Lobato, 2008). Ou seja, esses parâmetros estão sujeitos a restrições de limites inferior e superior, x_j^I e x_j^S , respectivamente, de modo que:

$$x_j^I \leq x_j \leq x_j^S, j = 1, 2, \dots, D. \quad (2.59)$$

Assim, essa população inicial que atende as restrições de contorno é dada por:

$$x_{j,i,G=0} = x_j^I + rand_j [0, 1] \cdot (x_j^S - x_j^I), \quad (2.60)$$

em que $i = 1, 2, \dots, NP$; $j = 1, 2, \dots, D$; e $rand_j[0,1]$ gera um número aleatório entre 0 e 1.

ii. Mutação:

Três indivíduos diferentes são selecionados aleatoriamente. Um destes é selecionado para ser substituído na população, sendo chamado genitor principal. Os outros dois indivíduos são selecionados para realizarem a operação de subtração vetorial, sendo chamados genitores secundários ((Lobato, 2008)).

Ao valor do genitor principal é adicionado o resultado dessa diferença, ponderado pela taxa de perturbação, F , definida pelo usuário e que controla a amplificação da variação diferen-

cial. Matematicamente, tem-se:

$$v_{i,G+1} = x_{a,G} + F(x_{b,G} - x_{c,G}), \quad (2.61)$$

em que os índices a , b e c são números inteiros mutuamente diferentes.

iii. Cruzamento:

Os valores de cada variável na solução descendente (filha), $v_{i,G+1}$, são então modificados segundo uma mesma probabilidade de cruzamento, ou probabilidade de *crossover*, (CR). Nessa operação, os parâmetros do novo vetor gerado são misturados com os de um vetor predefinido, chamado vetor alvo, de modo a garantir a diversidade da população, isto é, presença de indivíduos novos e antigos.

A operação de cruzamento pode ser do tipo binomial ou exponencial. Sendo a operação binomial descrita por:

$$w_{j,i,G+1} = \begin{cases} v_{j,i,G+1}, & \text{se } (rand_j \leq CR) \\ x_{j,i,G}, & \text{se } (rand_j > CR) \end{cases}, \quad (2.62)$$

em que $j = 1, 2, \dots, D$; $i = 1, 2, \dots, NP$; $rand_j$ é j -ésima avaliação de um gerador de número aleatório uniforme entre 0 e 1; $w_{j,i,G+1}$ indica o vetor de cruzamento; $v_{j,i,G+1}$ é o vetor gerado na mutação; $x_{j,i,G+1}$ é o vetor alvo, um vetor já pertencente a população; e CR é a probabilidade de cruzamento (ou *crossover*), que recebe um valor entre 0 e 1 (Ribeiro, 2016).

A probabilidade de cruzamento representa a probabilidade do vetor $w_{j,i,G+1}$ receber os valores do vetor gerado na etapa de mutação, devendo ser fornecida pelo usuário. O cruzamento binomial será executado em cada variável sempre que um número aleatório ($rand_z[0,1]$) for menor ou igual a probabilidade de cruzamento (Oliveira, 2006). Esquemáticamente, esse procedimento é descrito na Figura 2.13 para uma função de sete variáveis.

O cruzamento exponencial é executado nas variáveis enquanto o número aleatório for menor que a probabilidade de cruzamento, em uma estrutura de laço. Quando o número aleatório ultrapassar a CR , nenhum cruzamento é mais executado e as variáveis restantes são mantidas, ou seja (Oliveira, 2006):

$$\begin{aligned} \text{Enquanto } rand_j \leq CR, w_{j,i,G+1} &= v_{j,i,G+1}, \\ \text{Se } rand_j > CR, w_{j,i,G+1} &= x_{j,i,G}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Esquemáticamente, esse procedimento é descrito na Figura 2.14 para uma função de sete variáveis.

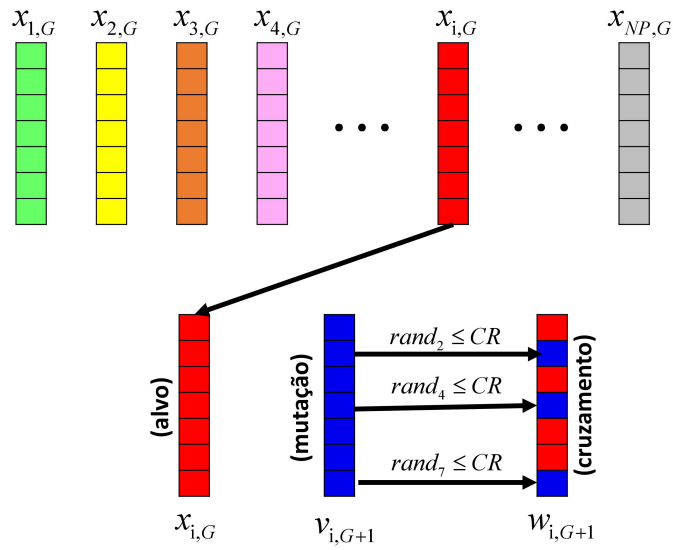


Figura 2.13 – Representação do processo de cruzamento binomial (adaptado de Oliveira (2006)).

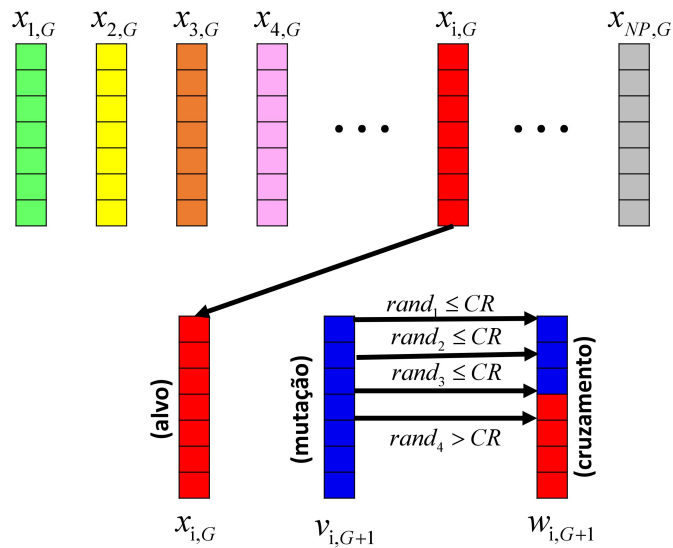


Figura 2.14 – Representação do processo de cruzamento exponencial (adaptado de Oliveira (2006)).

Após a etapa de cruzamento, pode ocorrer de uma ou mais variáveis estarem localizadas fora dos limites do projeto. Nesse caso, faz-se o uso de uma regra de reparo para corrigir esses valores (Oliveira, 2006):

$$\begin{cases} \text{Se } w_{j,i,G} < x_j^I, & \text{então } w_{j,i,G} = x_j^I, \\ \text{Se } w_{j,i,G} > x_j^S, & \text{então } w_{j,i,G} = x_j^S. \end{cases} \quad (2.64)$$

iv. Seleção:

Nessa etapa é feita a avaliação do vetor de cruzamento em termo da função objetivo. Assim, para o processo de otimização, o valor da função objetivo do vetor de cruzamento é comparado ao valor obtido para o vetor alvo, a fim de verificar qual possui a melhor adaptação. Caso o vetor resultante apresente melhor adaptação, ele substitui o vetor alvo. Caso contrário, o vetor previamente escolhido é mantido na população (Ribeiro, 2016).

v. Critério de Parada:

Este procedimento é repetido de forma que uma nova população é obtida, formada por novos indivíduos e outros remanescentes da população anterior. Para finalizar o algoritmo adota-se um critério de parada. Usualmente adota-se como sendo quando a função de adaptação atinge um valor suficientemente bom ou quando um número máximo de iterações (gerações) é alcançado (Lobato, 2008).

Com relação à escolha dos parâmetros deste algoritmo, Storn e Price (1995) aconselham o uso das seguintes faixas de valores:

- número de indivíduos da população (NP): valor entre 5 e 10 vezes o número de variáveis de projeto ($5D$ ou $10D$);
- taxa de perturbação (F): entre 0,2 e 2,0;
- probabilidade de cruzamento (CR): entre 0,1 e 1,0.

O algoritmo de ED possui ainda diferentes estratégias para a otimização, que variam com base no vetor a ser perturbado, no número de vetores diferença considerados e pelo operador de cruzamento utilizado. Para representar cada estratégia, Storn e Price (1995) elaboraram a seguinte notação: ED/X/Y/Z, em que:

- X representa o vetor a ser perturbado. Caso este vetor seja escolhido aleatoriamente X

recebe “*rand*”. Por outro lado, caso se opte por perturbar o vetor com o melhor valor de função objetivo na população, X recebe “*best*”;

- Y representa o número de vetores diferença utilizados na operação de mutação;
- Z representa o tipo de cruzamento adotado, que pode ser binomial (“*bin*”) ou exponencial (“*exp*”).

A Tabela 2.5 traz as estratégias propostas por Storn e Price (1995).

Tabela 2.5 – Representação das estratégias do algoritmo de Evolução Diferencial (adaptado de Lobato (2008)).

Estratégia	Representação	Notação
1	$v_{i,G+1} = x_{best,G} + F(x_{\beta,G} - x_{\gamma,G})$	DE/best/1/bin
2	$v_{i,G+1} = x_{\alpha,G} + F(x_{\beta,G} - x_{\gamma,G})$	DE/rand/1/bin
3	$v_{i,G+1} = x_{old,G} + F(x_{best,G} - x_{old,G}) + F(x_{\beta,G} - x_{\gamma,G})$	DE/rand-to-best/2/bin
4	$v_{i,G+1} = x_{best,G} + F(x_{\alpha,G} - x_{\beta,G}) + F(x_{\gamma,G} - x_{\delta,G})$	DE/best/2/bin
5	$v_{i,G+1} = x_{\alpha,G} + F(x_{\beta,G} - x_{\gamma,G}) + F(x_{\delta,G} - x_{\phi,G})$	DE/rand/2/bin
6	$v_{i,G+1} = x_{\alpha,G} + F(x_{\beta,G} - x_{\gamma,G})$	DE/best/1/exp
7	$x^{j+1} = x_{k3}^j + F(x_{k1}^j - x_{k2}^j)$	DE/rand/1/exp
8	$v_{i,G+1} = x_{old,G} + F(x_{best,G} - x_{old,G}) + F(x_{\beta,G} - x_{\gamma,G})$	DE/rand-to-best/2/exp
9	$v_{i,G+1} = x_{best,G} + F(x_{\alpha,G} - x_{\beta,G}) + F(x_{\gamma,G} - x_{\delta,G})$	DE/best/2/exp
10	$v_{i,G+1} = x_{\alpha,G} + F(x_{\beta,G} - x_{\gamma,G}) + F(x_{\delta,G} - x_{\phi,G})$	DE/rand/2/exp

Na Tabela 2.5 os subscritos α , β , γ , δ e ϕ são índices mutuamente exclusivos escolhidos aleatoriamente na população. $x_{best,G}$ é o melhor indivíduo da população, na geração anterior, em termos de função objetivo. E $x_{old,G}$ é um indivíduo escolhido aleatoriamente na geração anterior.

2.7 UNIDADE EXPERIMENTAL

Retratada toda a fundamentação teórica por trás dos assuntos referentes a este trabalho, o foco desta e das próximas sessões é apresentar a unidade experimental adotada por Gomes (2018) e Camargo (2019) em seus respectivos estudos. Destaca-se que no atual trabalho não foi feito nenhum procedimento experimental, mas, sim, foram utilizados os resultados reportados nos dois trabalhos supracitados para a modelagem do processo de separação em dois equipamentos DMAs: DMA1, dispositivo de coluna longa, e DMA2, dispositivo de coluna curta. Dessa forma, é importante apresentar a unidade utilizada, Figura 2.15, com o objetivo de facilitar a compreensão. Esta unidade é composta pelas seguintes correntes:

- A. Entrada de ar comprimido;
- B. Saída de aerossol monodisperso;
- C. Saída de ar de excesso;
- D. Entrada de ar de diluição ou de invólucro;
- E. Entrada de aerossol polidisperso.

Além das correntes listadas, a unidade é formada pelos equipamentos abaixo, onde a diferença de montagem entre a unidade experimental de Gomes (2018) e de Camargo (2019) consiste no dispositivo DMA acoplado a linha (item 7):

1. Filtros de ar de alta eficiência;
2. Atomizador comercial;
3. Secador de difusão;
4. Rotâmetro;
5. Mini compressor de ar;
6. Fonte neutralizadora de raio-X;
7. Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA);
8. Garras tipo jacaré que conectam a fonte de alta tensão ao DMA;
9. Placa de acrílico perfurada para homogeneizar o ar de diluição;
10. Fonte de alta tensão.

Antes de iniciar a discussão sobre as características destes equipamentos, é válido destacar que os custos com a construção dos DMAs utilizados e da unidade experimental foi de 10% para Gomes (2018) e 22% para Camargo (2019) do valor de um equipamento comercial.

2.7.1 Analisadores de Mobilidade Diferencial (DMA1 e DMA2)

Nos experimentos conduzidos na unidade experimental apresentada na Figura 2.15, foram utilizados dois Analisador de Mobilidade Diferencial: o DMA1, de maior comprimento de coluna e adotado por Gomes (2018) em seu trabalho; e o DMA2, de menor comprimento de coluna, adotado por Camargo (2019).

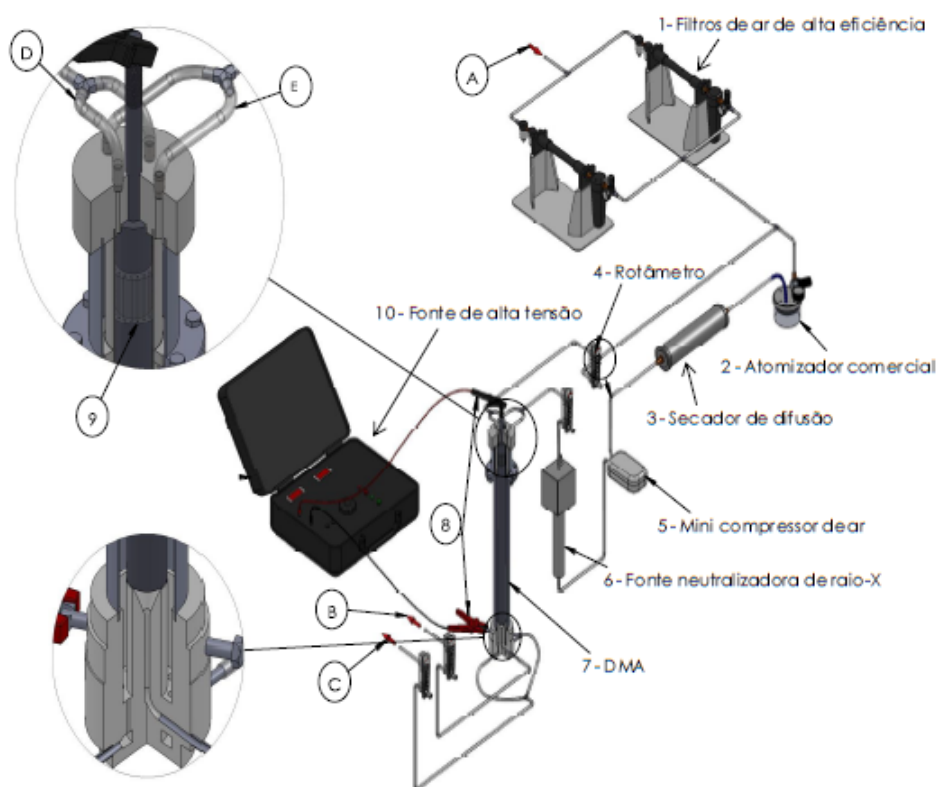


Figura 2.15 – Unidade experimental de classificação de partículas (Dalcin, 2013).

Assim, neste tópico serão detalhadas as particularidades de cada um. Destaca-se que ambos os equipamentos foram projetados e construídos pela FEQUI/UFU com a finalidade de classificar nanopartículas polidispersas de cloreto de sódio (NaCl), de acordo com suas mobilidades elétricas, a partir da geração de correntes monodispersas.

i. DMA1:

O DMA1, representado pela Figura 2.16, é formado por quatro partes principais: o eletrodo central (cilindro interno), o cabeçote, o corpo (ou cilindro externo) e a base, todas elas cilindros concêntricos construídos em aço inoxidável, exceto a base que é feita em tecnil. Acima do cabeçote, há ainda um cilindro também em tecnil. O tecnil foi utilizado por possuir características desejáveis de resistência, isolamento termoeletrônico e usinagem.

O eletrodo central é maciço e possui diâmetro de 22,2 mm, enquanto que o cilindro externo possui diâmetro de 47,7 mm e comprimento de 39,37 cm. Já o cabeçote apresenta diâmetro externo de 63,5 cm. Estas duas últimas partes possuem paredes com espessura de 1,52 mm. A altura total do DMA1 é de 60 cm.

O eletrodo interno foi fixado ao cabeçote do DMA1 ficando suspenso e separado da base

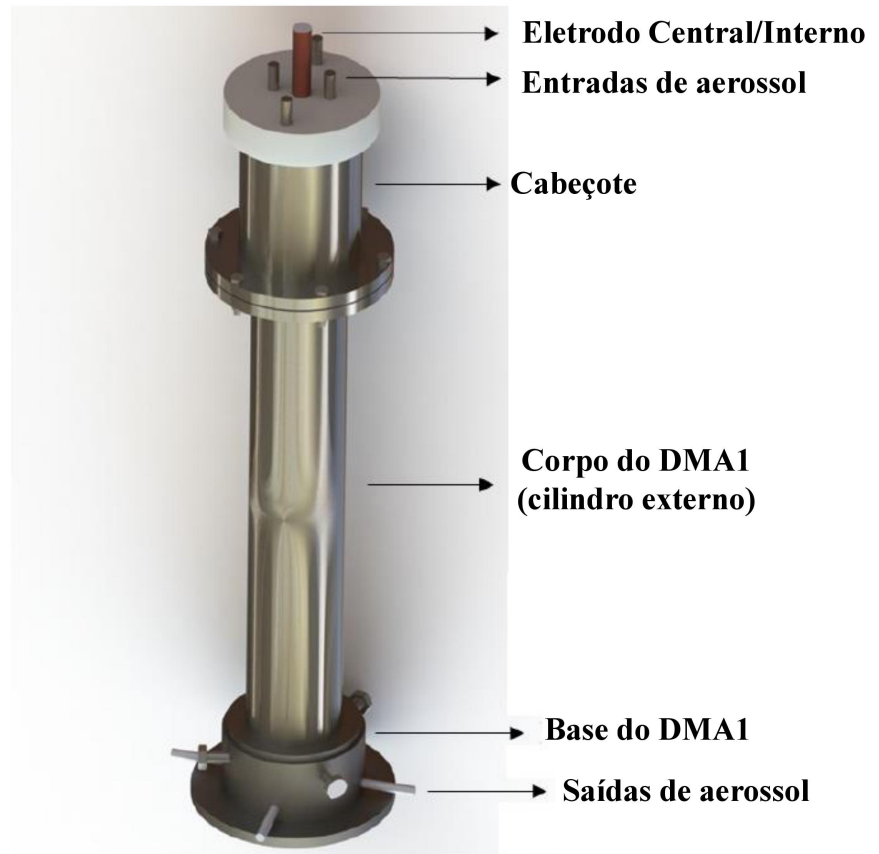


Figura 2.16 – DMA1 projetado e construído pela FEQUI/UFU (Gomes, 2018).

de tecnil por uma altura de aproximadamente 1,15 mm. Este espaçamento foi chamado de fenda de classificação de partículas. Na base do DMA1 há um orifício central por onde sai o aerossol monodisperso, diretamente ligado a fenda de classificação, e também oito orifícios, dispostos simetricamente em forma circular, que conduziam às duas saídas de ar de excesso.

Na parte superior do DMA1 havia quatro entradas de corrente de ar, duas delas correspondiam ao ar de diluição (invólucro), que se deslocava próximo as paredes do cilindro interno, e as outras duas entradas eram destinadas ao aerossol polidisperso, que fluía rente à parede do cilindro externo. Essas vazões eram ainda separadas por uma camisa de tecnil e uma placa de acrílico perfurada foi disposta entre essa camisa e o cilindro interno com intuito de homogeneizar o ar de diluição.

ii. DMA2:

O DMA2, representado pela Figura 2.17, possui construção semelhante ao DMA1, com a menor altura de coluna como principal diferença. Também é formado por quatro partes principais, sendo o eletrodo central, o cabeçote e o corpo construídos em aço inoxidável, enquanto a base, em tecnil. Essas quatro partes são cilindros concêntricos, e acima do cabeçote há também

um outro cilindro em tencil, como no DMA1.

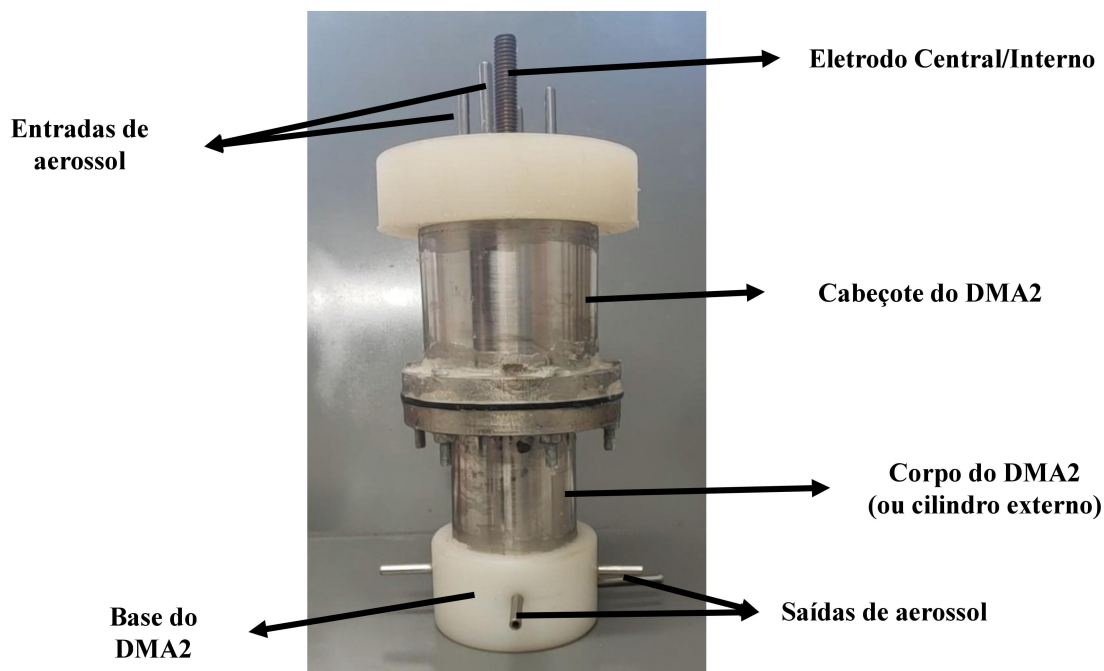


Figura 2.17 – DMA2 projetado e construído pela FEQUI/UFU.

O cilindro interno é maciço e com diâmetro de 29,9 mm, o cilindro externo possui 83,9 mm de diâmetro e o cabeçote (cilindro do topo) apresenta 107,5 mm. Estes dois últimos cilindros possuem ainda 9,2 mm de espessura. E a altura total do DMA2 é de 28 cm, sendo menor que a metade da altura do DMA1.

O eletrodo interno, fixado ao cabeçote, ficava suspenso e separado da base de tencil por, aproximadamente, 0,71 mm, formando a fenda de classificação. Abaixo da fenda havia um orifício, por onde saía o aerossol monodisperso, e na base do equipamento localizam-se também quatro saídas de aerossol de excesso, igualmente distribuídas de forma circular.

Na parte superior do DMA2 é feita a alimentação do aerossol polidisperso, através de duas entradas localizadas próximas a parede do corpo do DMA; e a alimentação do ar de invólucro, por meio de duas entradas localizadas próximas ao eletrodo central. A disposição das correntes de alimentação e saída podem ser melhor visualizadas na Figura 2.18. Foi também utilizada na porção superior uma placa de acrílico perfurada para distribuir o ar de entrada para evitar a mistura entre o ar de diluição e aerossol polidisperso, garantindo assim um regime laminar.

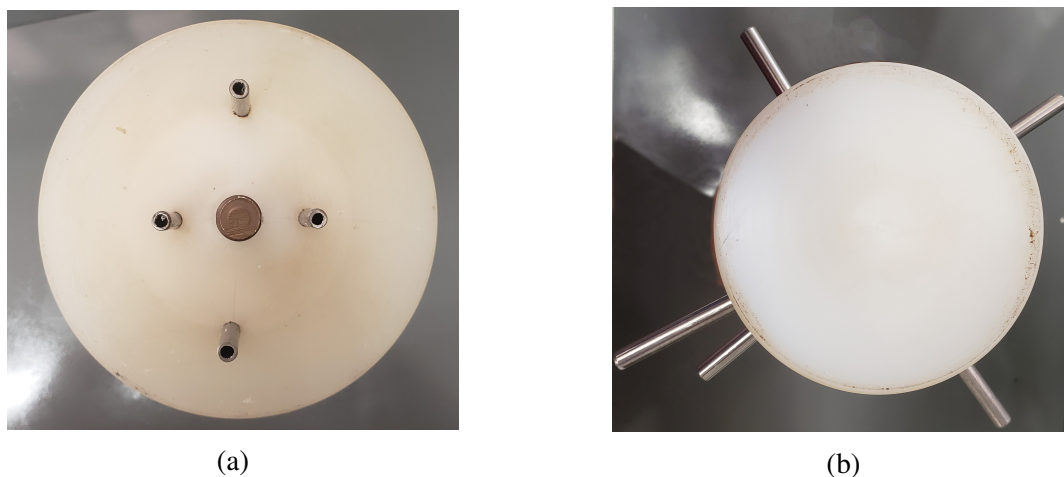


Figura 2.18 – Vista superior (a) e inferior (b) do DMA2 projetado, com destaque para as correntes de entrada e saída.

2.7.2 Filtros de Purificação de Ar

Um compressor da marca Schulz, modelo CSL 10 Br, com volume de reservatório de 100 L e potência de 1,5 kW, foi utilizado para alimentar ar comprimido na unidade experimental (ponto A da Figura 2.15). Este ainda foi conectado a uma válvula reguladora de pressão e a um filtro processador de ar, adotados para regular a pressão e reter de impurezas provenientes do compressor.

A fim de garantir maior eficiência na purificação, o ar comprimido gerado foi alimentado a dois filtros da marca TSI, modelo 3074B, com o objetivo de filtrar, secar e regular a pressão do ar na linha de ar comprimido. Este sistema é composto por um conjunto de três filtros e uma membrana, e através dele foi possível garantir uma corrente gasosa com um mínimo de partículas não desejadas adentrando à unidade.

2.7.3 Atomizador Comercial

Uma parte do ar isento de partículas indesejáveis proveniente dos filtros seguia diretamente para o DMA, constituindo a corrente de ar de invólucro (corrente D da Figura 2.15). O restante seguia para o atomizador comercial (item 2 da Figura 2.15) de jato único da marca TSI, modelo 9302, utilizado para gerar o aerossol polidisperso, que seria classificado. Este possui um reservatório que era preenchido com 80 mL da solução a ser atomizada, no qual, em ambos os trabalhos avaliados neste estudo, foram utilizadas soluções de NaCl com diferentes concentrações.

No atomizador, a taxa de saída do aerossol é função da pressão ajustada na entrada. Sendo assim, Gomes (2018) trabalhou com uma pressão na entrada de aproximadamente 103 kPa, levando a uma saída de aerossol polidisperso com vazão de $4,7 \text{ L.min}^{-1}$; já Camargo (2019) adotou uma pressão de 68,9 kPa, responsável por fornecer uma vazão de $3,7 \text{ L.min}^{-1}$.

2.7.4 Secador de Difusão

O secador de difusão (item 3 da Figura 2.15) possui a finalidade de remover o excesso de umidade proveniente do atomizador. Ele é composto por dois cilindros concêntricos, em que o cilindro externo foi confeccionado em acrílico e o interno, formado por uma tela de fio metálica. Assim, a região anular foi preenchida com sílica gel. Desse modo, o aerossol úmido atravessava o cilindro externo e o vapor de água se difundia pela tela e era absorvido pela sílica gel.

2.7.5 Medidores de Vazão

Foram utilizados quatro rotâmetros da marca Dwyer a fim de medir as vazões na entrada e saída do DMA. Assim, adotou fluxos simétricos em ambos os DMAs, isto é, $Q_{exc} = Q_{sh}$ e $Q_{poly} = Q_{mono}$, e na razão 1:10 entre aerossol polidisperso e ar de diluição. Assim, a escala dos rotâmetros destinados a medição das vazões de aerossol monodisperso e polidisperso variava de 0 a 1 L.min^{-1} , já a escala dos outros dois variava de 0 a 10 L.min^{-1} .

2.7.6 Fonte Neutralizadora e Fonte de Alta Tensão

Um mini compressor (item 5 da Figura 2.15) da marca Regent, modelo 8500 (110 V/6 W), foi utilizado para aumentar e regular a pressão de entrada do aerossol no neutralizador.

O neutralizador (item 6 da Figura 2.15), por sua vez, tinha a função de realizar o carregamento elétrico das partículas. O equipamento adotado foi uma fonte neutralizadora da marca TSI, modelo 3087. Este dispositivo utiliza raios-X para ionizar moléculas do ar, gerando íons positivos e negativos, de modo que o carregamento se dá por difusão bipolar. Dessa forma, a interação do aerossol polidisperso com o ar ionizado tornava as partículas inicialmente neutras em partículas carregadas, com sinais positivos e negativos, devido às colisões com os íons presentes no ar.

A aplicação e controle da tensão no eletrodo interno foi feita por uma fonte de alta tensão (item 10 da Figura 2.15) Hipot modelo HY 10 kV – 5 mA, 60 W, corrente contínua, da Instrutemp. Por meio de garras tipo jacaré a fonte era conectada à base do DMA e à haste do eletrodo interno no topo, como pode ser visto na Figura 2.15. A tensão aplicada durante os ensaios variou de 20 a 4000 V, para o trabalho de Gomes (2018) e de 0 a 4000 V para Camargo (2019). Ressalta-se que essa tensão aplicada possuía sinal negativo, de modo a atrair partículas carregadas positivamente.

É importante salientar que a fonte utilizada permite a aplicação de tensões maiores, de até 10000 V. No entanto, tensões altas aumentam a amplitude de coleta, ou seja, o desvio padrão da corrente de aerossol classificada na fenda, de modo que esta corrente deixaria de ser monodispersa, tornando-se polidispersa.

2.7.7 Contador de Partículas

O contador de partículas por condensação (CPC) é um equipamento indispensável para a atividade de classificação de partículas por meio da mobilidade elétrica. O instrumento utilizado em ambos os trabalhos é da marca TSI, modelo 3007, o qual pode ser utilizado para uma faixa de concentração de 0 a 1×10^5 partículas/cm³ e com partículas na faixa de 0,01 a 1 μ m de diâmetro. O CPC foi utilizado na obtenção da concentração de partículas nas correntes de saída: aerossol monodisperso e de excesso.

2.7.8 Soluções de NaCl

As nanopartículas utilizadas por Gomes (2018) e por Camargo (2019) foram de cloreto de sódio (NaCl), devido ao seu baixo custo e simplicidade no preparo das soluções. Para isso foi utilizado NaCl analítico da marca Proquimios, cuja densidade era 2,165 g.cm⁻³.

Assim, foram adotadas diferentes soluções de NaCl, sendo que Gomes (2018) trabalhou com concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0 g.L⁻¹, e Camargo (2019) utilizou concentrações de 0,01; 0,1 e 0,2 g.L⁻¹. Valores maiores para concentração não foram adotadas devido a formação de aglomerados e da possível corrosão que o sal pode gerar em elevadas concentrações. Além disso, foi utilizada como solvente água com elevado grau de pureza para evitar contaminação com partículas indesejadas.

2.8 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

De modo geral, o procedimento experimental adotado por Gomes (2018) e Camargo (2019) para avaliar a performance dos DMA1 e DMA2, respectivamente, foi o mesmo.

Os equipamentos DMA foram inicialmente conectados a fonte de alta tensão, a qual aplicava uma tensão elétrica negativa, variando de 20 a 4000 V, em Gomes (2018) e 0 a 4000 V, em Camargo (2019), utilizando diferentes intervalos. Ar vindo do compressor era direcionado aos filtros purificadores, encarregados de fornecer ar de alta pureza para formar a corrente de ar de invólucro e a corrente que seguia para o atomizador comercial, o qual adicionava partículas de NaCl, formando a corrente polidispersa. Então, o aerossol polidisperso gerado passava pelo secador de difusão e em seguida pelo neutralizador, responsável por carregá-lo eletricamente, chegando finalmente ao analisador de mobilidade diferencial.

Em ambos os trabalhos, os experimentos foram conduzidos com uma razão entre a vazão de ar de invólucro (ou de excesso) com relação ao aerossol polidisperso (ou monodisperso) de 10:1, a fim de satisfazer a relação de $\Delta Z_p/Z_p^* = 0,1$. Os experimentos ainda foram realizados em triplicatas com o objetivo de garantir sua reprodutibilidade.

Além disso, os DMAs projetados têm como variáveis significativas que influenciaram nos seus desempenhos:

- As quatro vazões mássicas: ar de invólucro, aerossol de excesso, aerossol polidisperso e aerossol monodisperso;
- Comprimento L da distância entre a entrada de aerossol e a fenda de classificação;
- Raio do cilindro externo, r_e , e interno, r_i .

Os valores destas variáveis estão presentes na Tabela 2.6

Tabela 2.6 – Dados para a operação do DMA1 e DMA2.

Variável	DMA1	DMA2
Q_{poli}	0,6 L.min ⁻¹	0,5 L.min ⁻¹
Q_{mono}	0,6 L.min ⁻¹	0,5 L.min ⁻¹
Q_{sh}	6 L.min ⁻¹	5 L.min ⁻¹
Q_{exc}	6 L.min ⁻¹	5 L.min ⁻¹
L	41,36 cm	23,5 cm
r_i	1,11 cm	1,496 cm
r_e	2,385 cm	4,914 cm

Assim, conclui-se o Capítulo 2, no qual Revisão Bibliográfica referente ao trabalho realizado foi abordada, a fim de ambientar o leitor sobre o assunto retratado. No próximo capítulo, Metodologia, serão apresentados os modelos matemáticos e procedimentos numéricos utilizados para a modelar o processo de separação de partículas.

3 METODOLOGIA

No presente capítulo serão apresentados os dois DMAs projetados e construídos com tecnologia própria da FEQUI/UFU, bem como os procedimentos matemáticos utilizados para a modelagem do dispositivo. Dessa forma, será abordada a unidade experimental empregada tanto por Gomes (2018) quanto por Camargo (2019) em suas coletas de resultados, os quais serviram de base para este estudo, e ainda os modelos matemáticos utilizados para modelar o processo de classificação.

3.1 PROPOSTAS PARA A MODELAGEM DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO

A fim de modelar o processo de separação de partículas nos dois equipamentos DMAs apresentados neste capítulo, diferentes abordagens foram propostas e utilizadas. Para o DMA1, dispositivo de maior altura de coluna, optou-se por modelar os resultados reportados por Gomes (2018) através da inserção de um fator de correção, η , na equação da função de transferência (Equação 2.21). Já para a abordagem dos resultados de Camargo (2019), utilizaram-se dois modelos de função de transferência: o modelo triangular de Martinsson, já apresentado, e um modelo empírico proposto neste trabalho. Assim, no presente tópico, tais abordagens serão detalhadas.

Neste ponto, é importante explicar que: todas as abordagens que serão apresentadas são capazes de modelar o processo de separação, para qualquer um dos dois equipamentos DMA projetados. A fim de deixar o texto mais enxuto e menos repetitivo, optou-se por utilizar uma abordagem diferente para cada um dos equipamentos.

Portanto, a abordagem utilizada pode ser esquematizada na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Modelos para o processo de separação de partículas adotados.

Equipamento	Resultados Utilizados	Modelos Adotados
DMA1	Gomes (2018)	Função de Transferência com Fator de Correção η
DMA2	Camargo (2019)	Função de Transferência Triangular Função de Transferência de Ordem-N

3.1.1 Função de Transferência com Fator de Correção η

Com o objetivo de aumentar a capacidade da função de transferência em representar o perfil de concentração obtido experimentalmente, um fator de correção (η) foi adicionado a Equação 2.21, para representar as perdas nas regiões de entrada e saída do DMA. Ele pode ser inserido na citada equação da seguinte forma (Stolzenburg et al., 2017):

$$N_o = \eta(d_p) \Omega(Z_p) N_i, \quad (3.1)$$

Esse fator de correção da função de transferência é uma função do diâmetro da partícula a ser coletada. Assim, a concentração de partículas presentes no aerossol monodisperso é determinada pela multiplicação da porcentagem de partículas com carga +1, definida pela própria função de transferência, pela concentração de partículas no aerossol de entrada (N_i) e pelo fator η , para cada tensão aplicada.

Portanto, para representar este fator, uma função polinomial de segunda grau foi considerada, representada na Equação 3.2. A escolha por um modelo de segundo grau se baseou em testes com modelos de diferentes ordens. A primeira tentativa pautou-se em um modelo linear, o qual não se adaptou de modo satisfatório. Para o modelo de segunda ordem uma considerável melhora foi obtida, e ao dividir a função em intervalos ganhou-se ainda mais qualidade na predição. Assim, modelos de ordem superiores poderiam ter sido utilizados, no entanto deu-se preferência a modelos mais simples, mesmo que definidos em partes, de modo que não se justificava um aumento na complexidade do mesmo advindo do aumento da ordem. Além disso, ordens superiores podem tornar o modelo oscilatório, de modo que se deu preferência àqueles mais simples.

$$\eta(d_p) = \begin{cases} \eta_{11} + \eta_{12}d_p + \eta_{13}d_p^2, & \text{se } d_p \leq d_p^* \\ \eta_{21} + \eta_{22}d_p + \eta_{23}d_p^2, & \text{se } d_p > d_p^* \end{cases}, \quad (3.2)$$

em que d_p^* é o diâmetro correspondente ao maior valor de concentração, ou seja, diâmetro da partícula que terá a maior probabilidade de ser capturada, e η_{ij} são os parâmetros que devem ser estimados ($i = 1, 2$ – número de regiões observadas durante o experimento; e $j = 1, 2, 3$ – número de variáveis de projeto).

3.1.2 Função de Transferência de Ordem- N

Visto anteriormente que os modelos triangulares (tanto o modelo ideal, quando o proposto por Martinsson et al. (2001)) são dados por um polinômio linear definido em partes, propôs-se um diferente modelo polinomial, com ordem maior que um, com o objetivo de aumentar a qualidade do ajuste dos resultados. Aqui, diferentemente do modelo anterior, a intenção de início não foi utilizar o modelo mais simples, o linear, mas, sim, utilizar um modelo com ordens superiores a fim de comparação com a abordagem triangular (linear) e melhor adaptação aos resultados experimentais. Assim, novamente optou-se por uma função dividida em intervalos para melhor captura da tendência dos resultados. Sendo assim, a expressão matemática deste modelo é:

$$\Omega(\tilde{Z}_p) = \begin{cases} \sum_{i=1}^{N_1} x_i (\tilde{Z}_p - 1)^{N_1-i}, & \text{se } \tilde{Z}_p \leq 1 \\ \sum_{i=1}^{N_2} x_i + N_1 (\tilde{Z}_p - 1)^{N_2-i}, & \text{se } \tilde{Z}_p > 1 \end{cases}, \quad (3.3)$$

em que \tilde{Z}_p é um adimensional dado por $\tilde{Z}_p = Z_p/Z_p^*$, sendo a mobilidade elétrica da partícula com maior probabilidade de captura para a tensão adotada:

$$\tilde{Z}_p = \frac{Z_p}{Z_p^*} = \frac{4\pi LV Z_p}{Q_{sh} + Q_{exc}} \frac{1}{\ln(r_e/r_i)}. \quad (3.4)$$

Quanto aos demais parâmetros, N_1 e N_2 são o número de parâmetros desconhecidos ($x_i = 1, 2, \dots, N_1 + N_2$) no modelo considerado. Portanto, a ordem de cada polinômio é N_1-1 e N_2-1 , respectivamente. Além disso, para este modelo, tanto a continuidade quanto a diferenciabilidade devem ser garantidas em \tilde{Z}_p igual a 1.

3.1.3 Procedimento Numérico

Como mencionando anteriormente, para modelar o processo de separação de partículas foi proposto e resolvido um problema inverso, utilizando o método da Evolução Diferencial (ED) como ferramenta de otimização.

Como visto na Equação 2.57, a resolução de um problema inverso consiste em determinar os parâmetros das equações empíricas (variáveis de projeto) através da minimização da função objetivo (FO), definida como o somatório das diferenças entre os valores calculados e experimentais. Dessa forma, no presente trabalho, esta função objetivo foi definido como a soma

das diferenças entre a função de transferência do modelo experimental e do modelo predito, da seguinte forma:

$$FO = \sum_{i=1}^M \left(\Omega_i^{\text{exp}} \left(\tilde{Z}_p \right) - \Omega_i^{\text{pred}} \left(\tilde{Z}_p, x \right) \right)^2, \quad (3.5)$$

em que Ω_i^{exp} e Ω_i^{pred} representam, respectivamente, o valor experimental da função de transferência e o valor predito pelo modelo; \tilde{Z}_p é a mobilidade elétrica (adimensional); M é o número de resultados experimentais e x é vetor de variáveis de projeto (que depende de cada modelo considerado).

Assim, conclui-se o Capítulo 3, referente a metodologia adotada neste trabalho. No próximo capítulo serão finalmente apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos modelos já apresentados e explicados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para a modelagem do processo de separação de nanopartículas em campo elétrico nos dois DMAs projetados pela FEQUI/UFU. Para o DMA1, a modelagem consistiu na adição do fator de correção η a função de transferência e também na proposta de um modelo preditivo para diferentes concentrações de nanopartículas na alimentação. Já para o DMA2, equipamento de menor altura de coluna, foram utilizados dois modelos de função de transferência — um encontrado na literatura (Modelo de Martinsson) e o outro proposto neste trabalho — a fim de observar o ajuste de cada um aos resultados experimentais. Dessa forma, tais abordagens e resultados obtidos são apresentados a seguir.

4.1 DMA1: RESULTADOS OBTIDOS

A fim de estimar a distribuição teórica de tamanho de nanopartículas no aerossol, o balanço de mobilidade proposto por Dalcin (2013) foi associado ao fator de correção. A obtenção deste fator foi possível através da formulação e resolução de um problema inverso, adotando a Evolução Diferencial (ED), como ferramenta de otimização. Assim, foi feita a comparação entre os resultados teóricos advindos da metodologia proposta e os resultados experimentais obtidos por Gomes (2018). Além disso, a metodologia proposta também foi utilizada para prever a distribuição de tamanhos de partículas para uma concentração intermediária, utilizando as informações de concentração nos limites superior e inferior.

4.1.1 Experimental vs. Teórico

A partir dos resultados experimentais reportados por Gomes (2018), obtidos através das leituras no contador de partículas, e dos resultados teóricos, advindos do balanço de mobilidade proposto por Dalcin (2013), fez-se a comparação entre ambos a fim de avaliar o funcionamento do DMA1. Ressalta-se que pelo balanço de mobilidade, baseado na distribuição de cargas de Wiedensohler (1988), para cada tensão aplicada foram contabilizadas todas as partículas de um determinado diâmetro e carga +1. Assim, tais resultados para o aerossol monodisperso podem ser visualizados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, para as respectivas concentrações salinas de 0,1; 0,5 e 1,0 g.L⁻¹.

Nestes gráficos, é importante salientar que cada ponto representa um aerossol mono-

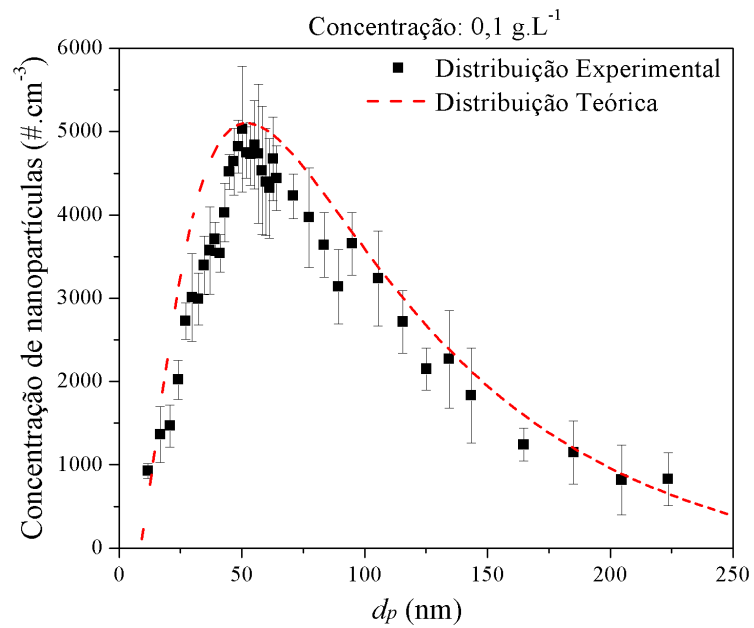


Figura 4.1 – Resultados experimentais e modelo teórico para o aerossol monodisperso para concentração salina de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$.

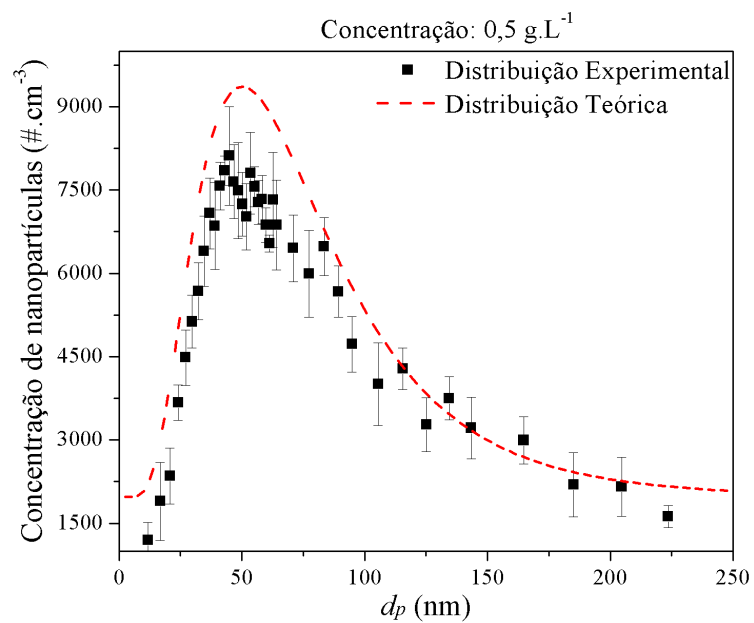


Figura 4.2 – Resultados experimentais e modelo teórico para o aerossol monodisperso para concentração salina de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

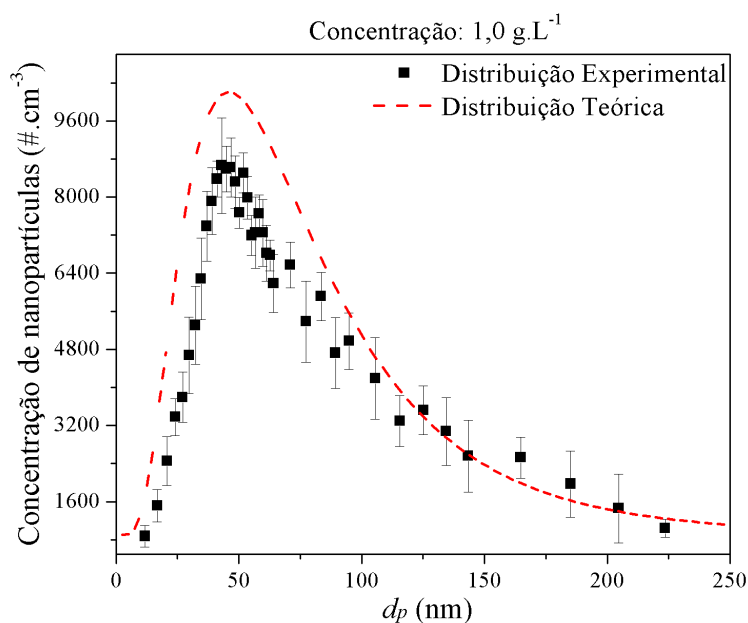


Figura 4.3 – Resultados experimentais e modelo teórico para o aerossol monodisperso para concentração salina de 1,0 g.L⁻¹.

disperso. Para encontrá-lo, aplica-se uma tensão no eletrodo central e para essa tensão tem-se, como função, um determinado d_p . Assim, aumentando-se a tensão aplicada, altera-se o diâmetro da partícula coletada no aerossol monodisperso. Quanto maior a tensão, maior será a partícula coletada. Ainda se percebe a presença de um pico em cada gráfico para um certo d_p , o que indica que para este diâmetro há uma maior quantidade de nanopartículas no DMA.

A partir da observação dos gráficos, pode-se notar que as distribuições de tamanhos de partículas apresentam altos desvios padrão em comparação com seus tamanhos médios, como foi reportado por Baron e Willeke (2001). Além disso, percebe-se que quanto maior a concentração da solução a ser atomizada, maior a concentração de partículas no aerossol formado e maior o diâmetro das partículas geradas, evidenciado pelo deslocamento das curvas de maior concentração para a direita.

Segundo Amaral (2010), o aumento no diâmetro das partículas está ligado ao fato de que gotas mais concentradas, geradas pelo atomizador, resultam em partículas maiores, simplesmente por conterem maior massa de sal. Já o aumento no número de partículas, o autor associou ao fato de que uma gota pode gerar durante o processo de secagem mais de uma partícula, e essa tendência aumenta com o aumento da concentração salina.

Pode-se notar também que comportamento do perfil de tamanhos do aerossol monodis-

perso foi caracterizado por uma assimetria. Para as voltagens utilizadas, foi possível classificar partículas na faixa de 11,8 e 223,6 nm. As partículas menores (de até aproximadamente 50 nm) mostraram um aumento na concentração até um máximo seguido de uma gradual redução para as partículas maiores.

Como relação ao balanço de mobilidade, pode-se notar que ele apresentou uma satisfatória qualidade de representação do aerossol monodisperso para as três concentrações analisadas. Quantitativamente, esse balanço apresentou concentrações de partículas maiores que as observadas experimentalmente e obteve melhor ajuste para as menores concentrações de solução, o que pode ser observado pela distância entre as duas curvas (teórica e experimental). Tal divergência pode ser relacionada a limitações de medição do contador de partículas em virtude no aumento no número de partículas a serem contadas

4.1.2 Fator de Correção da Função de Transferência

Como comentado anteriormente, qualitativamente, o modelo de balanço de mobilidade de Dalcin (2013) apresentou boa representação aos resultados experimentais para cada uma das soluções salinas analisadas. No entanto, com o objetivo de aumentar essa correlação para os valores preditos teoricamente, propôs a adição do fator de correção η a Equação 2.21, representado por uma função polinomial de segunda ordem (Equação 3.2) e obtido por meio do algoritmo de Evolução Diferencial (ED). Dessa forma, os seguintes parâmetros foram adotados no algoritmo ED:

- O espaço inicial de soluções factíveis considerado foi: $-10 \leq \eta_{ij} \leq 10$;
- Tamanho da população = 50 indivíduos;
- Número de gerações = 1000;
- Taxa de perturbação = 0,8;
- Probabilidade de *crossover* = 0,8;
- O critério de parada adotado foi o número máximo de gerações.;
- Para cada teste, foram realizadas 10 simulações considerando diferentes inicializações.

Para estes parâmetros, a função objetivo foi avaliada $50 + 50 \times 1000$ vezes em cada execução do algoritmo. É válido comentar que a partir de experimentações numéricas preliminares

não se observou ganhos significativos para o aumento do número de gerações, que assim foi fixado em 1000. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros obtidos (valores médios) obtidos para cada concentração. É válido destacar que o desvio padrão reportado, para cada concentração, considerando 10 simulações, foi igual a aproximadamente 10^{-9} , o que indica que o algoritmo ED sempre converge para a mesma configuração de variáveis de projeto e, por consequência, para o mesmo valor de função objetivo.

Tabela 4.1 – Parâmetros estimados para o Fator de Correção η para cada concentração salina.

$C = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$			
$\eta_{11} \text{ (-)}$ 1,0400	$\eta_{12} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ $-3,0753 \times 10^{-2}$	$\eta_{13} \text{ (nm}^{-2}\text{)}$ $6,1251 \times 10^{-4}$	$FO \text{ (-)}$ $1,1287 \times 10^{-1}$
$\eta_{21} \text{ (-)}$ 1,0524	$\eta_{22} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ $-6,0821 \times 10^{-2}$	$\eta_{23} \text{ (nm}^{-2}\text{)}$ $1,7479 \times 10^{-6}$	
$C = 0,5 \text{ g.L}^{-1}$			
$\eta_{11} \text{ (-)}$ 1,4808	$\eta_{12} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ $-5,7501 \times 10^{-2}$	$\eta_{13} \text{ (nm}^{-2}\text{)}$ $1,0319 \times 10^{-3}$	$FO \text{ (-)}$ $1,0080 \times 10^{-1}$
$\eta_{21} \text{ (-)}$ $8,5158 \times 10^{-1}$	$\eta_{22} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ $1,5762 \times 10^{-3}$	$\eta_{23} \text{ (nm}^{-2}\text{)}$ $-7,8085 \times 10^{-6}$	
$C = 1,0 \text{ g.L}^{-1}$			
$\eta_{11} \text{ (-)}$ $7,0823 \times 10^{-1}$	$\eta_{12} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ $-2,7486 \times 10^{-2}$	$\eta_{13} \text{ (nm}^{-2}\text{)}$ $7,3887 \times 10^{-4}$	$FO \text{ (-)}$ $8,2204 \times 10^{-2}$
$\eta_{21} \text{ (-)}$ $6,7535 \times 10^{-1}$	$\eta_{22} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ $4,2235 \times 10^{-3}$	$\eta_{23} \text{ (nm}^{-2}\text{)}$ $-1,3993 \times 10^{-5}$	

As Figuras 4.4 a 4.6 apresentam os perfis otimizados simulados considerando os parâmetros encontrados na Tabela 4.1. De modo geral, pode-se perceber que para as três concentrações estudadas, a inclusão do parâmetro η aumentou a capacidade de predição do balanço de mobilidade empregado, reduzindo as distâncias entre as curvas experimentais e teóricas que haviam sido observadas antes.

4.1.3 Predição da Distribuição de uma Concentração Intermediária

Na seção anterior, para cada concentração obteve-se uma diferente expressão para o fator η que fosse capaz de otimizar o ajuste entre os resultados experimentais e um modelo teórico que pudesse predizê-los. Na presente sessão, o foco recaiu em avaliar a capacidade desta abordagem em prever o comportamento para uma concentração intermediária, utilizando informações de outras duas concentrações salinas.

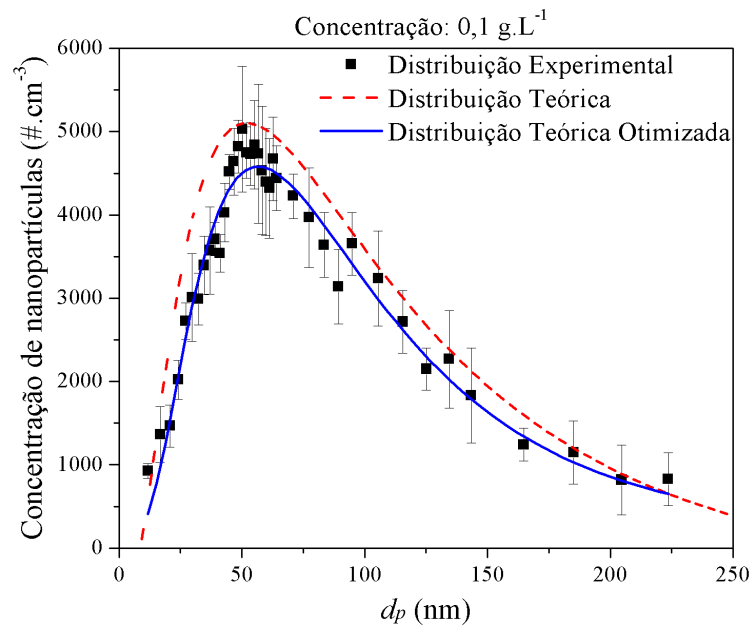


Figura 4.4 – Resultados experimentais, modelo teórico e teórico otimizado para o aerossol monodisperso para concentração salina de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$.

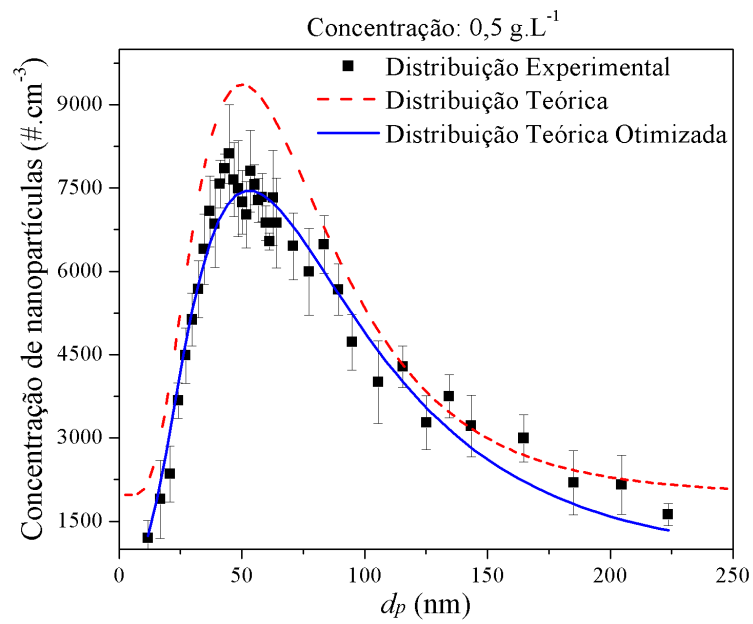


Figura 4.5 – Resultados experimentais, modelo teórico e teórico otimizado para o aerossol monodisperso para concentração salina de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

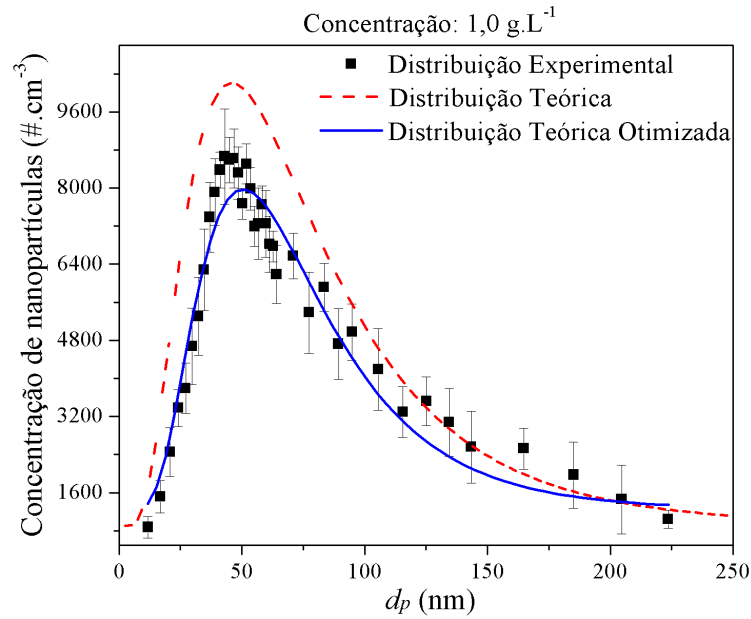


Figura 4.6 – Resultados experimentais, modelo teórico e teórico otimizado para o aerossol monodisperso para concentração salina de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Dessa forma, adotando-se os mesmos parâmetros para o algoritmo ED apresentados anteriormente, utilizou-se apenas resultados experimentais da menor ($0,1 \text{ g.L}^{-1}$) e da maior ($1,0 \text{ g.L}^{-1}$) concentrações para ajustar um fator de correção η que satisfizesse simultaneamente as duas condições. A partir deste η ajustado, foi possível prever o comportamento da distribuição de tamanhos de partículas para a concentração salina de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ no atomizador. Assim, os parâmetros obtidos pelo algoritmo considerando o ajuste para $0,1$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ estão presentes na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros estimados para o Fator de Correção η , considerando duas diferentes concentrações.

η_{11} (-)	η_{12} (nm^{-1})	η_{13} (nm^{-2})	FO (-)
$6,4963 \times 10^{-1}$	$-1,5403 \times 10^{-2}$	$4,6774 \times 10^{-4}$	
η_{21} (-)	η_{22} (nm^{-1})	η_{23} (nm^{-2})	$3,5940 \times 10^{-1}$
$6,8996 \times 10^{-1}$	$5,1950 \times 10^{-3}$	$-2,0235 \times 10^{-5}$	

A Figura 4.7 apresenta o perfil de concentração de partículas para a concentração salina intermediária de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$, considerando as informações da Tabela 4.2. De modo geral, apesar do valor obtido para a função objetivo ser maior que os valores individuais reportados na Tabela 4.1 (o que era esperado, visto que foram utilizadas mais informações para realizar o ajuste), pode-se observar uma boa capacidade de predição para o procedimento otimizado

via fator de correção em relação ao balanço de mobilidade, o qual considera este fator igual a unidade. Nesta abordagem, nenhuma informação desta concentração intermediária foi utilizada para estimação do fator e consequentemente para a estimação da distribuição de tamanhos de partículas relacionado a esta concentração.

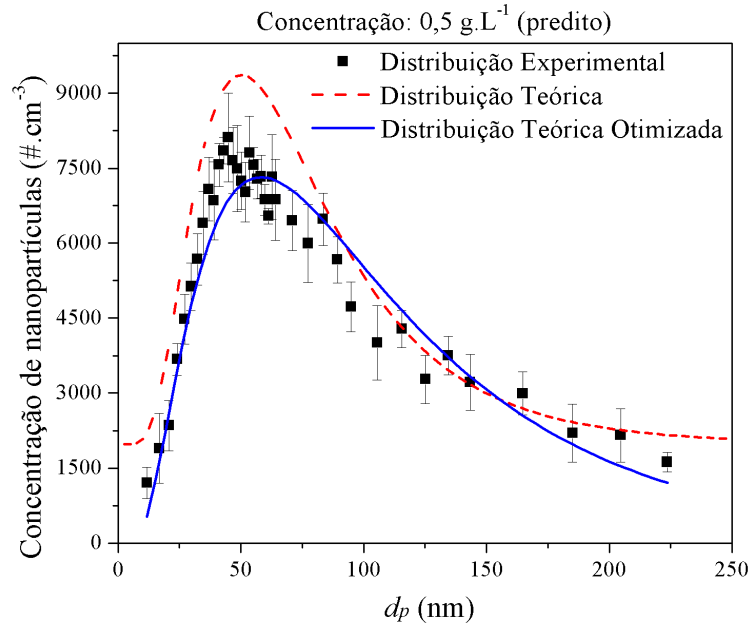


Figura 4.7 – Comportamento predito para a concentração salina de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ com base nas concentrações de $0,1$ e $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Aqui é válido destacar que esta metodologia deve ser empregada apenas para interpolação de dados, utilizando informações de extremos para predizer o comportamento para uma concentração salina intermediária, e não para extrapolação de dados. Além disso, destaca-se o potencial desta ferramenta na capacidade de predizer a distribuição de tamanhos de partículas para um dado aerossol desconhecido, a partir das informações de outras correntes conhecidas. Tal característica mostra a possibilidade de se construir um banco de dados com informações para predizer a distribuição de tamanhos de partículas para diferentes aerossóis.

4.2 DMA2: RESULTADOS OBTIDOS

Para o DMA2, equipamento de menor altura de coluna, a proposta foi determinar um modelo de função de transferência que melhor se adaptasse aos resultados experimentais de Camargo (2019). Ou seja, determinar uma relação entre as correntes de aerossol monodisperso e polidisperso (como visto na Equação 2.21). Então, assim como para o equipamento descrito

anteriormente, um problema inverso foi formulado e resolvido através da Evolução Diferencial. E da mesma forma, a função objetivo consistiu em determinar a função de transferência que minimizasse a soma das diferenças entre o experimental e o modelo teórico.

Neste tratamento matemático, dois modelos de função de transferência foram considerados. O primeiro foi o modelo triangular proposto por Martinsson et al. (2001), apresentado anteriormente. Este modelo foi escolhido como uma alternativa a abordagem triangular ideal de Knutson e Whitby (1975) (Equação 2.27), por considerar os desvios de idealidade, que levam a degradação do modelo triangular, através da introdução de dois novos parâmetros: o parâmetro de ampliação (λ) e o parâmetro de perda (μ), enquanto que o ideal considera apenas as vazões de projeto. Sua representação matemática foi apresentada anteriormente na Equação 2.41:

$$\Omega(Z_p) = \begin{cases} \lambda\mu \left(1 + \mu \frac{Q_{sh}}{Q_{poly}} \left(\frac{Z_p}{Z_p^*} - 1 \right) \right), & \text{se } 1 - \frac{Q_{poly}}{\mu Q_{sh}} \leq \frac{Z_p}{Z_p^*} \leq 1 \\ \lambda\mu \left(1 + \mu \frac{Q_{sh}}{Q_{poly}} \left(1 - \frac{Z_p}{Z_p^*} \right) \right), & \text{se } 1 < \frac{Z_p}{Z_p^*} \leq 1 + \frac{Q_{poly}}{\mu Q_{sh}} \\ 0, & \text{se } \frac{Z_p}{Z_p^*} < 1 - \frac{Q_{poly}}{\mu Q_{sh}} \text{ ou } \frac{Z_p}{Z_p^*} > 1 + \frac{Q_{poly}}{\mu Q_{sh}} \end{cases}.$$

E a fim de simplificar a maneira como é apresentada essa equação, optou-se por reescrevê-la, combinando-se os parâmetros em termos adimensionais. Esta nova representação (Equação 4.1) permite a construção de uma função de transferência com formato de triângulo escaleno, ao contrário do modelo ideal que leva a um formato de triângulo isósceles.

$$\Omega^{pred}(\tilde{Z}_p) = \begin{cases} x_1 \left(1 + \frac{1}{x_2} (\tilde{Z}_p - 1) \right), & \text{se } 1 - \beta \leq \tilde{Z}_p \leq 1 \\ x_1 \left(1 + \frac{1}{x_3} (1 - \tilde{Z}_p) \right), & \text{se } 1 < \tilde{Z}_p \leq 1 + \beta \\ 0, & \text{de outra forma} \end{cases} \quad (4.1)$$

Sendo \tilde{Z}_p a mobilidade elétrica adimensional da partícula (Z_p/Z_p^*):

$$\tilde{Z}_p = \frac{Z_p}{Z_p^*} = \frac{4\pi LV Z_p}{Q_{sh} + Q_{exc}} \frac{1}{\ln(r_e/r_i)}, \quad (4.2)$$

em que, lembrando, L é a altura da região de separação, V é a tensão aplicada, Z_p é a mobilidade elétrica da partícula, Z_p^* é a mobilidade elétrica da partícula de referência, r_i é o raio interno, r_e é o raio externo, Q_{sh} é a vazão de ar de invólucro e Q_{exc} é a vazão de aerossol de excesso.

O segundo modelo utilizado foi uma proposta alternativa que considerou funções polinomiais de ordem maior que um, o qual foi chamado de Modelo de Ordem- N (Equação 3.3):

$$\Omega(\tilde{Z}_p) = \begin{cases} \sum_{i=1}^{N_1} x_i (\tilde{Z}_p - 1)^{N_1-i}, & \text{se } \tilde{Z}_p \leq 1 \\ \sum_{i=1}^{N_2} x_i + N_1 (\tilde{Z}_p - 1)^{N_2-i}, & \text{se } \tilde{Z}_p > 1 \end{cases},$$

Portanto, a fim de avaliar cada uma destas propostas, para as concentrações de NaCl utilizadas por Camargo (2019) (0,01; 0,1 e 0,2 g.L⁻¹), as seguintes informações foram consideradas para o método da ED:

- Para o modelo triangular, o espaço inicial de soluções factíveis considerado foi: $[10^{-9} \ 10^{-9}] \leq [x_1 \ x_2 \ x_3] \leq [10 \ 10 \ 10]$;
- Para o modelo de Ordem- N , considerou-se $N_1 = 3$ ($\tilde{Z}_p \leq 1$) e $N_2 = 4$ ($\tilde{Z}_p \geq 1$), obtidos a partir de testes preliminares. Esta configuração levou a sete parâmetros a serem estimados. Assim, o espaço inicial de soluções factíveis considerado foi: $[-10 \ -10 \ -10 \ -10 \ -10 \ -10 \ -10] \leq [x_1 \ x_2 \ x_3 \ x_4 \ x_5 \ x_6 \ x_7] \leq [10 \ 10 \ 10 \ 10 \ 10 \ 10 \ 10]$;
- Tamanho da população = 50 indivíduos;
- Número de gerações = 2500;
- Taxa de perturbação = 0,8;
- Probabilidade de *crossover* = 0,8;
- O critério de parada adotado foi o número máximo de gerações.;
- Para cada teste, foram realizadas 10 simulações considerando diferentes inicializações.

Com esta configuração de parâmetros para o algoritmo ED, a função objetivo foi então avaliada $50 + 50 \times 2500$ vezes em cada execução. É válido comentar que a partir de experimentações numéricas preliminares não se observou ganhos significativos para o aumento do número de gerações, que assim foi fixado em 2500. Os parâmetros estimados para cada modelo (Equações 3.3 e 4.1) estão presentes na Tabela 4.3. Tais resultados podem ser considerados satisfatórios se observado os valores médios obtidos para a função objetivo. Ademais, como era esperado, o aumento da ordem do modelo, parâmetro N levou a uma redução no valor da função objetivo, afinal, um polinômio de grau maior que um possui maior capacidade de adequação aos resultados experimentais. Ainda é importante enfatizar que para todos os casos avaliados, o

desvio padrão obtido foi de aproximadamente 10^{-9} , indicando que a estratégia de ED sempre converge para as soluções apresentadas na tabela.

Tabela 4.3 – Parâmetros estimados através da estratégia ED para cada concentração de aerossol polidisperso

$C = 0,01 \text{ g.L}^{-1}$				
Triangular	x_1 0,0680	x_2 1,2794	x_3 2,4253	FO $5,3011 \times 10^{-4}$
Ordem- N	x_1 -0,1596	x_2 -0,0293	x_3 0,0680	FO
	x_4 -0,0100	x_5 -0,0287	x_6 0,0118	x_7 0,0680
				$9,3718 \times 10^{-5}$
$C = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$				
Triangular	x_1 0,0786	x_2 1,2330	x_3 2,4397	FO $6,7887 \times 10^{-5}$
Ordem- N	x_1 -0,2593	x_2 -0,0711	x_3 0,0783	FO
	x_4 -0,0091	x_5 -0,0253	x_6 0,0184	x_7 0,0783
				$3,7559 \times 10^{-5}$
$C = 0,2 \text{ g.L}^{-1}$				
Triangular	x_1 0,0672	x_2 1,4238	x_3 1,8020	FO $4,554 \times 10^{-4}$
Ordem- N	x_1 -0,1055	x_2 -0,0168	x_3 0,0657	FO
	x_4 -0,0220	x_5 -0,0460	x_6 0,0168	x_7 0,0657
				$2,6655 \times 10^{-4}$

As curvas obtidas para cada método são apresentadas nas Figuras 4.8 a 4.10, nas quais pode-se perceber um comportamento assimétrico da distribuição de tamanhos de partículas no aerossol. Para a tensão utilizada por Camargo (2019), as partículas classificadas possuíam diâmetro entre 10 e 120 nm, e aquelas com menores diâmetros, entre 10 nm e aproximadamente 50 nm) apresentaram um aumento da concentração até atingir um máximo em um ponto crítico. Para aquelas com maiores diâmetros, uma gradual redução da concentração levou a formação de uma “cauda” na porção direita dos gráficos, produzindo assimetria acima comentada. Além dessas observações, o aumento da concentração da solução de NaCl a ser atomizada, resultou no aumento do pico da distribuição de tamanho de partículas e, por consequência, um aumento da concentração de nanopartículas no aerossol produzido.

É válido salientar a diferença na forma como os resultados gráficos para o DMA1 e DMA2 foram apresentados. No primeiro, optou-se por plotar a concentração de nanopartículas

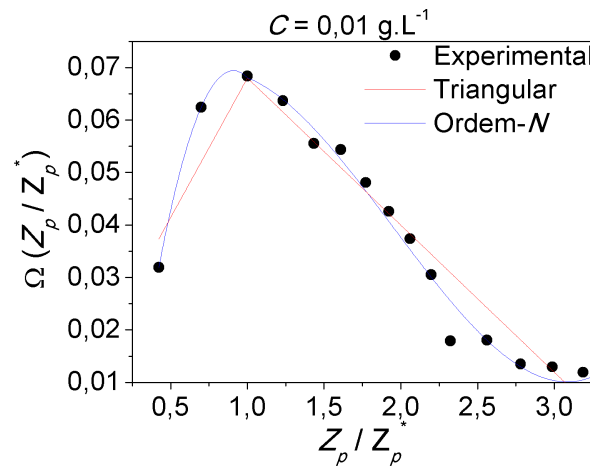


Figura 4.8 – Função de Transferência Triangular e Ordem- N para $C = 0,01 \text{ g.L}^{-1}$.

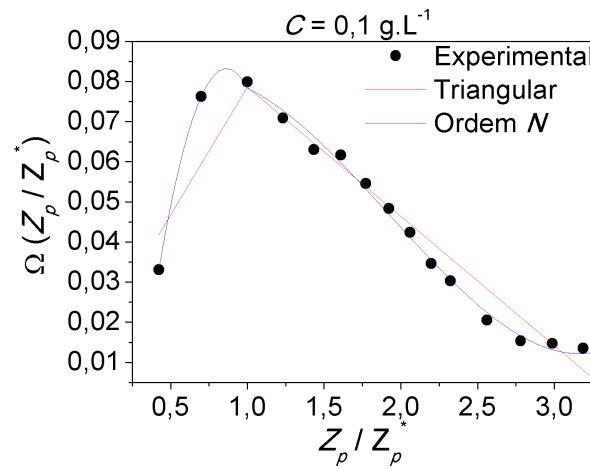


Figura 4.9 – Função de Transferência Triangular e Ordem- N para $C = 0,1 \text{ g.L}^{-1}$.

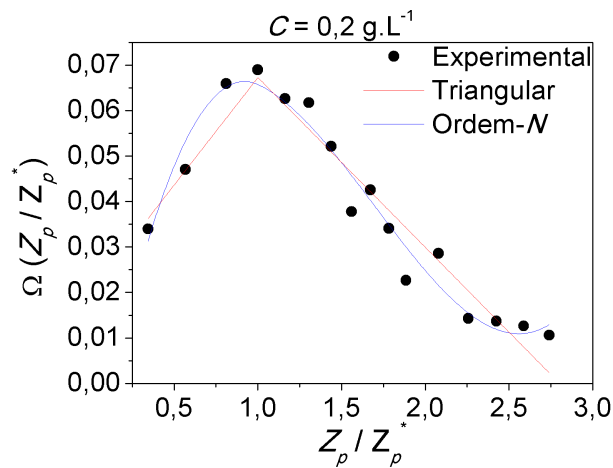


Figura 4.10 – Função de Transferência Triangular e Ordem- N para $C = 0,2 \text{ g.L}^{-1}$.

no aerossol monodisperso ($\#.cm^3$) por diâmetro de partículas (nm). No segundo, a escolha foi por adimensionalizar estas grandezas na forma de função de transferência (Ω), que descreve a probabilidade de uma partícula na entrada do equipamento ser coletada na fenda de classificação, ou seja, a porcentagem de partículas coletadas e que irão compor o aerossol monodisperso; e na forma da razão Z_p/\tilde{Z}_p^* que é uma indicação do diâmetro da partícula, por se tratar da razão entre a mobilidade da partícula em questão pela partícula de referência, a fim de padronizar o pico do gráfico no ponto em que a abscissa assume o valor 1,0.

Assim, conclui-se o Capítulo 4, o qual abordou os resultados obtidos a partir da metodologia utilizada. Assim, dando continuidade a este estudo, no próximo e último capítulo as conclusões referentes a tudo que foi apresentado ao longo do texto serão retomadas.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo principal propor uma metodologia para a modelagem da separação de nanopartículas em dois analisadores de mobilidade diferencial (DMA) projetados com tecnologia própria da FEQUI/UFU. Deste modo, a partir das informações da corrente de saída monodispersa, foi possível prever a distribuição de tamanhos na corrente de entrada. Para isto, um problema inverso foi proposto, o qual consistiu em determinar os parâmetros que reduzissem as diferenças entre os dados experimentais e os modelos teóricos estudados. Como ferramenta de otimização, foi adotado o algoritmo da Evolução Diferencial, devido sua simplicidade conceitual, fácil aplicabilidade e variada gama de estudos na literatura.

No que tange a avaliação de modelos, foram propostas diferentes abordagens para o tratamento matemático dos dados experimentais reportados por Gomes (2018), para o DMA1, e Camargo (2019), para o DMA2. Os modelos avaliados basearam-se na literatura, no caso do modelo triangular de Martinsson et al. (2001), e em propostas empíricas, como a função de transferência de Ordem- N e a função polinomial de segunda ordem para obtenção do fator de correção η que otimizassem o balanço de mobilidade adotado. Assim, pode-se concluir que tais ferramentas foram capazes de obter resultados consistentes, como observado pelos baixos valores de média da FO .

Para o DMA1, a utilização do fator η mostrou-se mais eficaz que a abordagem original, ou seja, sem a sua presença. Além disso, os baixos valores de desvio-padrão obtidos mostraram o potencial da ferramenta de ED para a resolução dos problemas propostos, visto que sempre convergia para a mesma solução. Destaca-se ainda que, do ponto de vista físico, a distribuição de tamanho de partículas apresentando assimetrias, em ambos os equipamentos, em termos de concentração do aerossol monodisperso está de acordo com modelos observados na literatura.

Quanto a influência da concentração inicial, observou-se que quanto maior a concentração da solução a ser atomizada, maior a concentração de partículas no aerossol monodisperso produzido e maior o diâmetro das partículas produzidas. Além disso, o ponto máximo de concentração de partículas das curvas, mostrou-se como função da concentração da solução preparada.

Por fim, com relação ao último objetivo específico, um modelo para prever o perfil de concentração de uma corrente de aerossol monodisperso foi proposto, utilizando a modelagem

com o fator de correção η . A técnica adotada se baseou em estimar um fator de correção da função de transferência, considerando a menor e maior concentração, para a obtenção da distribuição de tamanhos para uma concentração salina intermediária, que se mostrou como uma ferramenta com imenso potencial.

Além dos resultados apresentados, um ponto de destaque é o potencial dos equipamentos DMAs projetados utilizados em conjunto a um contador de partículas como alternativa de baixo custo em relação a equipamentos comerciais e com aplicabilidade em diferentes áreas, a citar a medição da qualidade do ar, exaustão de veículos, estudos de íons atmosféricos e produção de aerossóis monodispersos para teste de filtros.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para próximos estudos nestes equipamentos, cita-se:

- Utilização de outros modelos de função de transferência presentes na literatura, como o modelo de Stolzenburg;
- Aplicação da Equação de Langevin para prever a trajetória da partícula dentro do DMA para a determinação da função de transferência;
- Analisar o uso ou não de informações sobre a corrente de excesso nos modelos preditos.

REFERÊNCIAS

- ABDELLAH, N.; ABOUELMAGD, S. A. Surface functionalization of polymeric nanoparticles for tumor drug delivery: approaches and challenges. **Expert Opinion on Drug Delivery**, p. 1–14, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/17425247.2016.1213238>>.
- ADISA, O. O.; COX, B.; HILL, J. M. Packing configurations for methane storage in carbon nanotubes. **Physics of Condensed Matter**, v. 79, p. 177–184, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1140/epjb/e2010-10689-3>>.
- ALEXIS, F.; PRIDGEN, E.; MOLNAR, L. K.; FAROKHZAD, O. C. Factors affecting the clearance and biodistribution of polymeric nanoparticles. **Molecular pharmaceutics**, v. 5, p. 505–515, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/mp800051m>>.
- ALI, I. M.; ESSAM, D.; KASMARIK, K. A novel differential evolution mapping technique for generic combinatorial optimization problems. **Applied Soft Computing**, v. 80, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.asoc.2019.04.017>>.
- ALONSO, M. Conceptual possibilities for extending the particle size range of a differential mobility analyzer using longitudinal and transversal electrodes. **Journal of Aerosol Science**, v. 37, p. 1340–1346, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2006.01.012>>.
- AMARAL, C. D. **Estudo da geração de nanopartículas a partir da atomização de soluções de cloreto de sódio**. Dissertação (Mestrado), São Carlos, SP, Brasil, 2010.
- AMARAL, S. S.; CARVALHO, J.; COSTA, M. M.; PINHEIRO, C. An overview of particulate matter measurement instruments. **Atmosphere**, v. 6, p. 1327–1345, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/atmos6091327>>.
- AREFIN, A.; MASUD, M.; JOARDDE, U. H.; AKHTER, M. S. A. A monodisperse-aerosol generation system: Design, fabrication and performance. **Particuology**, v. 34, p. 118–125, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.03.005>>.
- AVASARE, V.; ZHANG, Z.; AVASARE, D.; KHAN, I.; QURASHI, A. Room-temperature synthesis of tio₂ nanospheres and their solar driven photoelectrochemical hydrogen production. **International Journal of Energy Research**, v. 39, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/er.3372>>.
- BARON, P. A.; WILLEKE, K. **Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications**. New York, USA: Wiley-Interscience, 2001.
- BHARDWAJ, T.; ANTIC, A.; PAVAN, B.; BARONE, V.; FAHIMAN, B. D. Enhanced electrochemical lithium storage by graphene nanoribbons. **Jouranl of the American Chemical Society**, v. 132, p. 12556–12558, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja106162f>>.
- BHATTACHARYA, K.; SINGH, S.; PATEL, J.; INANIYA, P. Recent developments in electronics under nanotechnology-nanoelectronics. **International Journal of Electronics and Computer Science Engineering**, v. 1, p. 2398–2403, 2012.
- BISKOS, G. **Theoretical and Experimental Investigation of the Differential Mobility Spectrometer**. Tese (Doutorado), Cambridge, Inglaterra, Reino Unido, 2004.
- BLANCH, W.; CLARK, D. S. **Biochemical Engineering**. [S.l.]: Marcel Dekker, 1996.

CAI, R.; CHEN, D. R.; HAO, J.; JIANG, J. A miniature cylindrical differential mobility analyzer for sub-3 nm particle sizing. **Journal of Aerosol Science**, v. 106, p. 111–119, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.01.004>>.

CAMARGO, E. C. M. **Estudo do desempenho de um analisador de mobilidade elétrica de nanopartículas**. Dissertação (Mestrado), Uberlândia, MG, Brasil, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1321-19886-144764>>.

CAMARGO, E. C. M. **Avaliação do desempenho de um analisador eletrostático para classificação do tamanho de nanopartículas**. Tese (Doutorado), Uberlândia, MG, Brasil, 2019.

CARLES, M.; HERMOSILLA, L. O futuro da medicina: nanomedicina. **Revista Científica Eletrônica de Medicina Veterinária**, v. 6, 2008.

CHAN, Y. Mathematical modeling on ultra-filtration using functionalized carbon nanotubes. **Applied Mechanics and Materials**, v. 328, p. 664–668, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.325-326.1258>>.

CHAN, Y.; HILL, J. M. Hydrogen storage inside graphene-oxide frameworks. **Nanotechnology**, v. 22, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/30/305403>>.

CHAPMAN, S. Carrier mobility spectra of spray electrified liquids. **Physical Review - PHYS REV X**, v. 52, p. 184–190, 1937. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.52.184>>.

CHEN, D.; PUI, D. Y. H.; HUMMES, D.; FISSAN, H.; QUANT, F. R.; SEM, G.J. Nanometer differential mobility analyzer (nano-dma): Design and numerical modeling. **Journal of Aerosol Science**, v. 27, p. 137–138, 1996. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0021-8502\(96\)00141-3](https://doi.org/10.1016/0021-8502(96)00141-3)>.

COLBECK, I.; LAZARIDIS, M. **Aerosol Science: Technology and Applications**. John Wiley Sons Ltd, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9781118682555.ch1>>.

CUADROS, M. C.; MÉNDEZ, A. L.; PORTERO, R. V. **Nanotecnología en Medicina. Informe de síntesis de tecnología emergente**. [S.l.]: Agencia de Evaluación de Tecnologías Sanitarias de Andalucía, 2009.

DALCIN, M. G. **Geração de nanopartículas monodispersas em correntes gasosas**. Tese (Doutorado), Uberlândia, MG, Brasil, 2013.

DEB, K. **Multi-objective optimization using Evolutionary Algorithms**. 1st. ed. New York, USA: John Willey & sons, 2001.

DONG, H.; GAO, Y.; SINKO, P.; WU, Z.; XU, J.; JIA, L. The nanotechnology race between china and the united states. **Nano Today**, v. 11, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2016.02.001>>.

DULLIEN, F. A. L. **Introduction to industrial gas cleaning**. San Diego, USA: Academic Press, INC, 1989. 285 p.

ESF, European Science Foundation. **The ESF Forward Look on Nanomedicine 2005**. Nature Biotechnology, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nbt0206-121>>.

FALAGUASTA, M. C. R. **Estudo do desempenho de um precipitador eletrostático operando na captura de partículas submicrométricas e nanométricas**. Tese (Doutorado), São Carlos, SP, Brasil, 2005.

FEITOSA, N. R. **Desempenho de meios filtrantes na remoção de partículas nanométricas de aerossóis**. Dissertação (Mestrado), São Carlos, SP, Brasil, 2009.

FERREIRA, A; J., Cemlyn-Jones; CORDEIRO, C. R. Nanoparticles, nanotechnology and pulmonary nanotoxicology. **Revista portuguesa de pneumologia**, v. 19, p. 28–37, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.rppnen.2013.01.004>>.

FLAGAN, R. C. Differential mobility analysis of aerosols: A tutorial. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 26, p. 254–268, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.14356/kona.2008023>>.

FRONZA, T.; GUTERRES, S.; POHLMANN, A.; TEIXEIRA, H. **Nanocosméticos: em direção ao estabelecimento de macros regulatórios**. Porto Alegre, RS, Brasil: [s.n.], 2007. 62 p.

FUCHS, N. A. The mechanics of aerosols. **Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 91, n. 388, p. 249–249, 1964. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-3-476-99958-0_1>.

GANDHI, S.; ROY, I. Doxorubicin-loaded casein nanoparticles for drug delivery: Preparation, characterization and in vitro evaluation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.005>>.

GIECHASKIEL, B.; MARICQ, M.; NTZIACHRISTOS, L.; DARDIOTIS, C.; WANG, X.; AX-MANN, H.; BERGMANN, A.; SCHINDLER, W. Review of motor vehicle particulate emissions sampling and measurement: From smoke and filter mass to particle number. **Journal of Aerosol Science**, v. 67, p. 48 – 86, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.09.003>>.

GOLDBERG, D. E. **Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning**. 1. ed. USA: Adison-Wesley, 1989.

GOMES, T. L. C. **Produção de nanopartículas monodispersas em aerossóis utilizando separação em campo elétrico**. Dissertação (Mestrado), Uberlândia, MG, Brasil, 2018.

GRASKOW, B. R. **Design and development of a fast aerosol size spectrometer**. Tese (Doutorado), Cambridge, UK, 2001.

GUJRATI, M.; MALAMAS S.AND SHIN, T.; JIN, E.; SUN, Y.; LU, Z.-R. Multifunctional cationic lipid-based nanoparticles facilitate endosomal escape and reduction-triggered cytosolic sirna release. **Molecular Pharmaceuticals**, v. 11, p. 2734–2744, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/mp400787s>>.

HAJIPOUR, M. J.; FROMM, K. M.; ASHKARRAN, A. A.; ABERASTURI, D. J.; LARRAMENDI, I. R. de; ROJO, T.; SERPOOSHAN V., Parak W. J.; MAHMOUDI, M. Antibacterial properties of nanoparticles. **Trends Biotechnol**, v. 30, p. 499–511, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2012.06.004>>.

HANDY, R.; KAMMER, F. von der; LEAD, J. R.; HASSELLöV, M.; OWEN, R.; CRANE, M. The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles. ecotoxicology (london, england) 17:287-314. **Ecotoxicology (London, England)**, v. 17, p. 287–314, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10646-008-0199-8>>.

HIA, J.; NASIR, A. Photonanodermatology: The interface of photobiology, dermatology and nanotechnology. **Photodermatology, photoimmunology photomedicine**, v. 27, p. 2–9, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1111/j.1600-0781.2010.00536.x>>.

HINDS, W. C. **Aerosol Technology: properties, behavior and measurement of airborne particles**. 2. ed. New York, USA: John Wiley Sons, 1999.

HOLZINGER, M; GOFF, A. Le; COSNIER, S. Nanomaterials for biosensing applications: A review. **Frontiers in chemistry**, v. 2, p. 63, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00063>>.

HONTANON, E.; KRUIS, F. A differential mobility analyzer (dma) for size selection of nanoparticles at high flow rates. **Aerosol Science and Technology - AEROSOL SCI TECH**, v. 43, p. 25–37, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02786820802446812>>.

HORIBA, Instruments INC. **A guidebook to particle size analysis**. Irvine, California, USA: Horiba Instruments, INC, 2017. Disponível em: <www.horiba.com/us/particle>.

HUANG, D. A new turbulence analysis method based on the mean speed and mean free path theory of the molecule thermal motion. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 523, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.physa.2019.01.131>>.

HUMMES, D.; NEUMANN, S.; FISSAN, H.; STRATMANN, F. Determination of the transfer function of a differential mobility analyzer (dma) in the nanometer size range. **Particle and Particle Systems Characterization**, v. 13, p. 327–332, 1996. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ppsc.19960130513>>.

INTRA, P.; TIPPAYAWONG, N. Brownian diffusion effect on nanometer aerosol classification in electrical mobility spectrometer. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, p. 269–276, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11814-009-0046-5>>.

IQBAL, P.; PREECE, J.; MENDES, P. M. Nanotechnology: The “top-down” and “bottom-up” approaches. In: _____. [s.n.], 2012. ISBN 9780470746400. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9780470661345.smc195>>.

JOHNSON, T.; CALDOW, R.; PUCHER, A.; MIRME, A.; KITTELSON, D. An engine exhaust particle sizer spectrometer for transient emission particle measurements. 2003. Disponível em: <<https://doi.org/10.4271/2004-01-1341>>.

KAMMER, F. von der; LEGROS, S.; LARSEN, E.; LOESCHNER, K.; HOFMANN, T. Separation and characterization of nanoparticles in complex food and environmental samples by field-flow fractionation. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 30, p. 425–436, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.11.012>>.

KARABOĞA, D.; OKDEM, S. A simple and global optimization algorithm for engineering problems: Differential evolution algorithm. **Turkish Journal of Electrical Engineering and Computer Sciences**, v. 12, p. 53–60, 2004.

KARLSSON, M. N. A.; MARTINSSON, B. Methods to measure and predict the transfer function size dependence of individual dmAs. **Journal of Aerosol Science**, v. 34, p. 603–625, 2003. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00020-X](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00020-X)>.

KHAN, I.; SAEED, k.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>>.

KLEINSTREUER, C.; XU, Z. Mathematical modeling and computer simulations of nanofluid flow with applications to cooling and lubrication. **Fluids**, v. 1, p. 16, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/fluids1020016>>.

KNUTSON, E.; WHITBY, K. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. **Journal of Aerosol Science**, v. 6, p. 443–451, 1975. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0021-8502\(75\)90060-9](https://doi.org/10.1016/0021-8502(75)90060-9)>.

KOO, H.-J.; KIM, Y. J.; LEE, Y. H.; LEE, W.; KIM, K.; PARK, N. G. Nano-embossed hollow spherical tio₂ as bifunctional material for high efficiency dye-sensitized solar cells. **Advanced Materials**, v. 20, p. 195 – 199, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.200700840>>.

KOSMALA, A.; WRIGHT, R.; ZHANG, Q.; KIRBY, P. Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous ag inks for inkjet printing. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 1075–1080, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.064>>.

KOUSAKA, Y.; OKUYAMA, K.; ADACHI, M.; MIMURA, T. Effect of brownian diffusion on electrical classification of ultrafine aerosol particles in differential mobility analyzer. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 19, n. 5, p. 401–407, 1986.

KULKARNI, P.; BARON, P. A; WILLEKE, K. **Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Application**. 3. ed. New York, USA: John Willey Sons, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9781118001684>>.

LIND, T.; DANNER, S.; GUENTAY, S. Monodisperse fine aerosol generation using fluidized bed. **Powder Technology**, v. 199, p. 232–237, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.01.011>>.

LIU, B.; PUI, D. A submicron aerosol standard and the primary, absolute calibration of the condensation nuclei counter. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, p. 155–171, 1974. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90090-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90090-3)>.

LIU, J. F.; YU, S. J.; YIN, Y.; CHAO, J. B. Methods for separation, identification, characterization and quantification of silver nanoparticles. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 33, p. 95–106, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.10.010>>.

LOBATO, F. S. **Otimização Multi-objetivo para o Projeto de Sistemas de Engenharia**. Tese (Doutorado), Uberlândia, MG, Brasil, 2008.

LONGO, E. Anais da 56^a reunião anual da sbpc. **Anais da 56^a Reunião Anual da SBPC**, 2004.

MACHADO, A.; ZIMMERMANN, G.; FEKSA, L. R.; BERLESE, D. B.; TUNDISI, J. G. Applications of nanotechnology in water treatment. **Revista Conhecimento Online**, v. 1, p. 03, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.25112/rco.v1i0.1706>>.

MAJEDI, S. M.; LEE, K. H. Recent advances in the separation and quantification of metallic nanoparticles and ions in the environment. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 75, p. 183–196, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.08.009>>.

MAMAKOS, A.; NTZIACHRISTOS, L.; SAMARAS, Z. Diffusion broadening of dma transfer functions. numerical validation of stolzenburg model. **Journal of Aerosol Science**, v. 38, p. 747–763, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.05.004>>.

MARTINSSON, B. G.; KARLSSON, M. N. A.; G, Frank. Methodology to estimate the transfer function of individual differential mobility analyzers. **Aerosol Science and Technology**, v. 35, p. 815–823, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/027868201753227361>>.

MIRME, A. **Electric aerosol spectrometry**. Tese (Doutorado), Tartu, Estônia, 1994.

MOTA, M.; TEIXEIRA, J. A.; YELSHIN, A.; CORTEZ, S. Novas técnicas cromatográficas. **Engenharia Química: Indústria, Ciência e Tecnologia**, p. 34–39, 2006.

NAVARRO, E.; PICCAPIETRA, F.; WAGNER, B.; MARCONI, F.; KAEGI, R.; ODZAK, N.; SIGG, L.; BEHRA, R. Toxicity of silver nanoparticles to chlamydomonas reinhardtii. **Environmental science technology**, v. 42, p. 8959–64, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/es801785m>>.

OLAWOYIN, R. Nanotechnology: The future of fire safety. **Safety Science**, v. 110, p. 214–221, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ssci.2018.08.016>>.

OLIVEIRA, G. T. S. **Estudos e aplicações da evolução diferencial**. Dissertação (Mestrado), Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2006.

OSHA, Occupational Safety Health Administration. 2019. Disponível em: <<https://www.osha.gov/dsg/nanotechnology/index.html>>. Acesso em: 25.04.2019.

PAIVA, A. L. O. **Aplicação do método de evolução diferencial à otimização de um ciclo de refrigeração por compressão de vapor de dois estágios através da análise exergética**. Dissertação (Mestrado), Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

PARALAB-BIO. 2019. Disponível em: <http://www.paralab-bio.pt/sep_fff.html>. Acesso em: 02.04.2019.

PREINING, O. The physical nature of very, very small particles and its impacts on their behavior. **Journal of Aerosol Science**, v. 29, p. 481–495, 2018. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)10046-5](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)10046-5)>.

PUI, D. Y. H.; CHEN, D. R. Nanometer particles: A new frontier for multidisciplinary research. **Journal of Aerosol Science**, v. 28, p. 539–544, 1997. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(96\)00495-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(96)00495-8)>.

PUROHIT, R.; MITTAL, A.; DALELA, S.; WARUDKAR, V.; PUROHIT, K.; PUROHIT, S. Social, environmental and ethical impacts of nanotechnology. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, p. 5461–5467, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.05.058>>.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, p. 1028–1029, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600031>>.

RAMECHECANDANE, S.; BEGHEIN, C.; ALLARD, F.; BOMBARDIER, P. Modelling ultrafine/nano particle dispersion in two differential mobility analyzers (mdma and l-dma). **Fuel and Energy Abstracts**, v. 46, p. 2255–2266, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.05.005>>.

UNITED STATES PATENT. K. Reavell e N. Collings. **Electrostatic particle measurement**. 2004. US 6,828,794 B2, 07 dez. 2004.

RESENDE, O; FERREIRA, L. U; ALMEIDA, D. P. Modelagem matemática para descrição da cinética de secagem do feijão adzuki. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 12, p. 171–178, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.15871/1517-8595/rbpa.v12n2p171-178>>.

RIBEIRO, R. R. **Reconstrução de imagens de tomografia por impedância elétrica usando evolução diferencial**. Dissertação (Mestrado), Recife, PB, Brasil, 2016.

ROHMANN, H. Methode zur messung der grösse von schwebeteilchen. **Zeitschrift für Physik**, v. 17, p. 253–265, 1923. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01328683>>.

SAGADEVAN, S. A review on role of nanofluids for solar energy applications. **American Journal of Nano Research and Application**, v. 3, p. 53–61, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.11648/j.nano.20150303.14>>.

SALATA, V. Applications of nanoparticles in biology and medicine. **Journal of nanobiotechnology**, v. 2, p. 3, 2004. Disponível em: <<https://doi.org/10.1186/1477-3155-2-3>>.

SARAMAGO, S. F. P. **Métodos de Otimização Randômica: Algoritmos Genéticos e Simulated Annealing**. São Carlos, SP, Brasil: SBMAC, Sociedade Brasileira de Matematica Aplicada e Computacional, 1999.

SAUER, J. G. **Abordagem de evolução diferencial híbrida com busca local aplicada ao problema do caixeiro viajante**. Dissertação (Mestrado), Curitiba, PR, Brasil, 2007.

SCHADSCHNEIDER, A.; CHOWDHURY, D.; NISHINARI, K. **Stochastic Transport in Complex Systems: From Molecules to Vehicles**. [s.n.], 2010. ISBN 9780444528537. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52853-7.00016-6>>.

SCHAEFER, D. W.; JUSTICE, R. S. How nano are nanocomposites? **Macromolecules**, v. 40, p. 8501–8517, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ma070356w>>.

SEOL, K. S.; YABUMOTO, J.; TAKEUCHI, K. A differential mobility analyzer with adjustable column length for wide particle-size-range measurements. **Journal of Aerosol Science**, v. 33, p. 1481–1492, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(02\)00094-0](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(02)00094-0)>.

SILVA, J. M.; LIMA, J. A. S. Quatro abordagens para o movimento browniano. **Revista Brasileira de Ensino Física**, v. 29, p. 25–35, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S1806-11172007000100007>>.

SILVA-NETO, A. J.; MOURA-NETO, F. D. **Problemas Inversos: Conceitos Fundamentais e Aplicações**. Rio de Janeiro, RJ, Brasil: Ed. UERJ, 2005. 168 p.

SODRE, U. **Modelos Matemáticos**. Londrina, PR, Brasil: Universidade Estadual de Londrina, 2007. Disponível em: <<http://www.uel.br/projetos/matessencial/superior/pdfs/modelos.pdf>>.

SONG, D. K.; CHANG, H.; KIM, S. S.; OKUYAMA, K. Numerical evaluation of the transfer function of a low pressure dma by using the langevin dynamic equation. **Aerosol Science and Technology**, v. 39, p. 701–712, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02786820500182396>>.

SONG, D. K.; DHANIYALA, S. Nanoparticle cross-flow differential mobility analyzer (ncdma): Theory and design. **Aerosol Science**, v. 38, p. 964–979, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.07.004>>.

SONG, D. K.; LEE, H. M.; CHANG, H.; KIM, S. S.; SHIMADA, M.; OKUYAMA, K. Performance evaluation of long differential mobility analyzer (ldma) in measurements of nanoparticles. **Aerosol Science**, v. 37, p. 598–615, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2005.06.003>>.

SOUSA, R. V. **Problemas Diretos e Inversos em Química e Física Média**. Tese (Doutorado), Belo Horizonte, MG, Brasil, 2009.

SOUSA, W. F.; SANTOS, C. A.; SECKLER, M. M. Separação granulométrica de nanopartículas de prata por centrifugação. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-1644-18251-179282>>.

STOLZENBURG, D.; STEINER, G.; WINKLER, P. M. A dma-train for precision measurement of sub-10 nm aerosol dynamics. **Atmospheric Measurement Techniques**, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.5194/amt-10-1639-2017>>.

STOLZENBURG, M. R. **An Ultrafine Aerosol Size Distribution Measuring System**. Tese (Doutorado), Minneapolis, Minnesota, USA, 1988., 1988.

STORN, R.; PRICE, K. V. Differential evolution - a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces. **Journal of Global Optimization**, v. 11, p. 341–359, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1023/A:1008202821328>>.

TAMMET, H.; MIRME, A; TAMM, E. Electrical aerosol spectrometer of tartu university. **Atmospheric Research**, v. 62, p. 315 – 324, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0169-8095\(02\)00017-0](https://doi.org/10.1016/S0169-8095(02)00017-0)>.

THOMAS, S.; HARSHITA, B. S. P.; MISHRA, P.; TALEGAONKAR, S. Ceramic nanoparticles: fabrication methods and applications in drug delivery. **Current Pharmaceutical Design**, v. 21, p. 6165–6188, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.2174/1381612821666151027153246>>.

TSAI, J. T. Improved differential evolution algorithm for nonlinear programming and engineering design problems. **Neurocomputing**, v. 148, p. 628–640, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.neucom.2014.07.001>>.

TYAGI, P.; PECHENOV, S.; RIOS-DORIA, J.; MASTERSON, L.; DICKINSON, N. J.; HOWARD, P.; MAO, S.; HARPER, J.; WETZEL, L.; YO, K.; SUBRAMONY, J. Evaluation of pyrrolbenzodiazepine-loaded nanoparticles: A targeted drug delivery approach. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 108, p. 1590–1597, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.xphs.2018.11.023>>.

UTHRA, C. R.; VASANTHAKUMARI, R. A mathematical model for the movement of magnetic nanoparticles in the field of small magnets described by poiseuille flow. **Applied Mathematics**, v. 5, p. 68–72, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.5923/j.am.20150503.02>>.

VANDERPLAATS, G. N. **Numerical Optimization Techniques for Engineering Design**. 3. ed. [S.l.]: Vanderplaats Research and Development, Inc., 1999.

VELHO, H. F. C. **Introdução aos Problemas Inversos: Aplicações em Pesquisa Espacial**. São José dos Campos, SP, Brasil: Escola de Verão em Computação Aplicada, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2008. 25 p. Notas de Aula.

VINCENT, J. H. **Aerosol Sampling: Science, Standards, Instrumentation and Applications**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley Sons, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9780470060230>>.

VIVAS, M. M. **Cargadores de aerosoles submicrométricos: Cargador bipolar radiactivo de baja actividad y cargador unipolar corona**. Tese (Doutorado), Madrid, Espanha, 2007.

VRIES, J. W.; SCHNICHEL, S.; HURST, J.; STRUDEL, L.; GRUSZKA, A.; KWAK, M.; BARTZ-SCHMIDT, K. U.; SPITZER, M.; HERRMANN, A. Dna nanoparticles for ophthalmic drug delivery. **Biomaterials**, v. 157, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.11.046>>.

WANG, S. C.; FLAGAN, R. C. Scanning electrical mobility spectrometer. **Aerosol Science and Technology**, v. 13, p. 230–240, 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02786829008959441>>.

WHITE, H. J. **Electrostatic Precipitation**. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1963.

WIEDENSOHLER, A. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. **Journal of Aerosol Science**, v. 19, p. 387–389, 1988. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/0021-8502\(88\)90278-9](https://doi.org/10.1016/0021-8502(88)90278-9)>.

WIEDENSOHLER, A.; FISSAN, H. J. Bipolar charge distributions of aerosol particles in high purity argon and nitrogen. **Aerosol Science and Technology**, v. 14, p. 358–364, 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02786829108959498>>.

WINKLMAYR, W.; REISCHL, G. P.; LINDNER, A. O.; BERNER, A. A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distribution in the size range from 1 to 1000 nm. **Journal of Aerosol Science**, v. 22, p. 289–296, 1991. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(05\)80007-2](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(05)80007-2)>.

ZELENY, J. The distribution of mobilities of ions in moist air. **Physical Review**, v. 34, p. 310–334, 1929. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.34.310>>.

ZHANG, S. H.; AKUTSU, Y.; RUSSELL, L. M.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. The distribution of mobilities of ions in moist air. **Aerosol Science and Technology**, v. 23, p. 357–372, 1995. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/02786829508965320>>.

ZOCAL, J. V. M. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂ pelo método do Percorso Polimérico**. Dissertação (Mestrado), São Carlos, SP, Brasil, 2010.

ZOHURI, B. The kinetic theory of gases. **Physics of Cryogenics**, p. 185–204, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814519-7.00007-0>>.