



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



**ESTUDO DO DESEMPENHO DE UM ANALISADOR DE MOBILIDADE
ELÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS**

EDUARDA CRISTINA DE MATOS CAMARGO

Uberlândia – MG
2015



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



**ESTUDO DO DESEMPENHO DE UM ANALISADOR DE MOBILIDADE
ELÉTRICA DE NANOPARTÍCULAS**

Eduarda Cristina de Matos Camargo

Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca

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

Uberlândia – MG
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C172e Camargo, Eduarda Cristina de Matos, 1990-
2015 Estudo do desempenho de um analisador de mobilidade elétrica de
nanopartículas / Eduarda Cristina de Matos Camargo. - 2015.
102 f. : il.

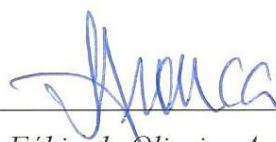
Orientador: Fábio de Oliveira Arouca.
Coorientador: João Jorge Ribeiro Damasceno.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química - Teses. 2. Nanopartículas - Teses. 3. Aerossóis - Teses. I. Arouca, Fábio de Oliveira, 1977- II. Damasceno, João Jorge Ribeiro. III. Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDU: 66.0

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 20 DE FEVEREIRO DE 2015

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca

Orientador (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno

Coorientador (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira

PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Fabiana Regina Xavier Batista

PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Edu Barbosa Arruda

UFTM/ICTE

Dedicatória

Dedico esta Dissertação de Mestrado às pessoas que permaneceram ao meu lado me dando forças para nunca desistir. Em especial, a minha mãe Eurídice Matos, mulher guerreira e mãe incomparável, minha avó Maria Matos (*in memoriam*) por todo incentivo e apoio em minhas escolhas e decisões, e aos meus orientadores pela força, incentivo e ajuda sempre que necessário. Sem essas pessoas, nada disso seria possível.

Agradecimentos

Primeiramente dedico meus agradecimentos a Deus, já que Ele colocou pessoas tão especiais a meu lado, sem as quais certamente não teria dado conta.

À minha mãe Eurídice, meu infinito agradecimento. Sempre acreditou em minha capacidade e me achava a melhor de todas, mesmo não sendo. Isso só me fortaleceu e me fez tentar, não ser a melhor, mas a fazer o melhor de mim. Obrigada pelo amor incondicional, pelos conselhos, pelas lágrimas, pelos abraços e por todo incentivo e apoio! Sem a senhora, eu nada seria...amo-te infinitamente!

Aos meus irmãos, Matheus Matos e Élio Oliveira, meu agradecimento especial, pois, a seu modo, sempre se orgulharam de mim e confiaram em meu trabalho. Obrigada pela confiança!

À meus tios, tias, primos e primas que de alguma forma me motivaram a nunca desistir dos meus sonhos. Obrigada pela força!

Aos meus amigos de sempre, Ocineria Fidel, Letícia Leal, Ana Carolina Oliveira, Décio Libralão e Pedro Augusto Freitas, agradeço por sempre ficarem ao meu lado, por apoiarem minhas maluquices e por me ajudarem de alguma forma. Obrigada pela amizade!

Aos Professores e Orientadores, Fábio Arouca e Jorge Damasceno, por acreditarem em meu potencial de uma forma na qual eu não acreditava ser capaz de corresponder. Sempre disponíveis e dispostos a ajudar, querendo que eu aproveitasse cada segundo dentro do mestrado para absorver algum tipo de conhecimento. Vocês não foram somente orientador e co-orientador, mas, em alguns momentos, foram conselheiros e amigos. Vocês foram e são referências profissionais e pessoais para meu crescimento. Obrigada por acreditarem tanto em mim!

Aos colegas de mestrado, pelos momentos divididos juntos, especialmente ao doutorando Deivid Nunes que tanto me ajudou. Obrigada pelo apoio!

À aluna de mestrado Ana Cláudia Canalli Bortolassi por toda a ajuda em São Carlos, fundamental para a realização deste trabalho.

À FAPEMIG pelo apoio financeiro na construção da unidade experimental.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Finalmente, gostaria de agradecer à Faculdade de Engenharia Química por abrir as portas para que eu pudesse realizar este sonho que era o meu mestrado. Proporcionando-me a busca de conhecimento técnico e científico. Agradeço também a Maria Cecília Marques, secretária do PPGEQ/UFU que sempre que precisei, foi prestativa e atenciosa.

Ninguém vence sozinho...obrigada a todos!

“Tudo aquilo que sou, ou pretendo ser, devo a um anjo: minha mãe.”

Abraham Lincoln

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
SIMBOLOGIA.....	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Nanopartículas: Conceito, Propriedades e Aplicações	4
2.1.1 Conceito	4
2.1.2 Propriedades	5
2.1.3 Aplicações	5
2.1.4 Impactos e Efeitos	7
2.2 Fundamentos do Aerossol.....	9
2.2.1 Propriedades do Aerossol	9
2.2.2 Propriedades das Partículas do Aerossol	10
2.2.3 Carregamento Elétrico de Aerossóis	15
2.2.4 Ionização do Gás.....	18
2.3 Classificadores de Mobilidade Elétrica	20
2.3.1 Classificador de Partículas por Mobilidade de Varredura (SMPS)	23
2.3.2 Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA).....	23
2.3.3 Princípio de funcionamento do DMA	26
2.4 Fundamentação Teórica	27

2.4.1 Componentes da velocidade da partícula	27
2.4.2 Cálculo do diâmetro das partículas presentes no aerossol monodisperso	29
3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Compressor de ar.....	37
3.2 Filtros de purificação de ar.....	37
3.3 Atomizador Comercial.....	37
3.4 Secador de difusão.....	39
3.5 Medidores de Vazão	39
3.6 Outros equipamentos utilizados	39
3.7 Contador de partículas	40
3.8 Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA)	40
3.9 Medição da Espessura da Fenda de Classificação do DMA	43
3.10 Preparação das Concentrações de NaCl.....	43
3.11 Procedimento experimental utilizado para a coleta de dados	44
3.12 Análise da estabilidade da geração de partículas do atomizador comercial e estudo da dependência da concentração de nanopartículas no aerossol de entrada	45
3.13 Análise dos dados obtidos no SMPS (DEQ/UFSCar) e no DMA (FEQUI/UFU)	45
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1 Projeto DMA	48
4.2 Modelo proposto pela análise do balanço de distribuição de cargas.....	54
4.3 Medição da Espessura da Fenda de Classificação do DMA	58

4.4 Resultados dos Testes Preliminares.....	59
4.5 Análise da Estabilidade de Geração de Partículas do Atomizador Comercial <i>versus</i> o Tempo	62
4.6 Estudo da Dependência da Concentração de Nanopartículas no Aerossol de Entrada <i>versus</i> a Concentração da Solução Salina.....	63
4.7 Análise dos dados obtidos no SMPS (DEQ/UFSCar) e no DMA (FEQUI/UFU)	64
4.7.1 Estudo do Comportamento do SMPS.....	64
4.7.2 Estudo do Comportamento do DMA empregando o atomizador comercial	68
5 - CONCLUSÕES.....	79
5.1 Recomendações / Sugestões do Projeto	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Análise das forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sob a ação da gravidade (VIVAS, 2007).....	11
Figura 2.2 - Análise das forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sobre a ação de uma força elétrica (VIVAS, 2007)	14
Figura 2.3 - Área útil dentro do DMA	28
Figura 2.4 - Distribuição de vazões dentro do DMA.....	30
Figura 2.5 – Função de Transferência do Analisador de Mobilidade (Ω)	32
Figura 3.1 – Unidade experimental de classificação de nanopartículas (DALCIN, 2013).....	36
Figura 3.2 - Gerador Atomizador TSI, modelo 9302.....	38
Figura 3.3 - Contador de Partículas por Condensação.....	40
Figura 3.4 - Analisador de Mobilidade Diferencial	41
Figura 3.5 - Analisador de Mobilidade Elétrica – DMA	42
Figura 3.6 - Equipamento SMPS do DEQ/UFSCar é constituído por: (1) Classificador Eletrostático; (2) Impactador Inercial; (3) Long-DMA e (4) Contador de Partículas	46
Figura 4.1 – Diâmetro da partícula variando com a Tensão aplicada ao DMA	49
Figura 4.2 - Aumento da banda de diâmetros como função de $D_p = f(V)$	51
Figura 4.3 - Mobilidade elétrica das partículas em função do diâmetro para diferentes cargas	52
Figura 4.4 - Distribuição de probabilidades de cargas em função do diâmetro das partículas	53
Figura 4.5 - Fator de Escorregamento de Cunningham em função do Diâmetro da Partículas	54
Figura 4.6 - Classificação de nanopartículas por mobilidade elétrica (DALCIN, 2013).....	55
Figura 4.7 - Concentração de Partículas encontrada pela Distribuição de Cargas proposta para o Aerossol Monodisperso e de Excesso	56

Figura 4.8 – Representação das 3 vazões do DMA utilizando o modelo proposto pela distribuição de cargas.....	57
Figura 4.9 - Comportamento das Concentrações de Aerossol Monodisperso e de Excesso para a concentração de NaCl 0,1 g/L	59
Figura 4.10 - Comportamento das Concentrações de Aerossol Monodisperso e de Excesso para a concentração de NaCl 0,5 g/L	60
Figura 4.11 - Comportamento das Concentrações de Aerossol Monodisperso e de Excesso para a concentração de NaCl 1,0 g/L	60
Figura 4.12 - Comportamento das Concentrações de Aerossol Monodisperso e de Excesso para a concentração de NaCl 2,0 g/L	61
Figura 4.13 - Comportamento das Concentrações de Aerossol Monodisperso e de Excesso para a concentração de NaCl 3,0 g/L	61
Figura 4.14 - Curva do Aerossol Monodisperso para as 5 diferentes concentrações de NaCl usadas nos testes preliminares	62
Figura 4.15 - Comportamento da solução de entrada em função do tempo para as concentrações estudadas	63
Figura 4.16 - Concentração de partículas no aerossol em função da concentração de sal na solução do atomizador	64
Figura 4.17 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 0,1 g/L	66
Figura 4.18 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 0,5 g/L	66
Figura 4.19 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 1,0 g/L	67
Figura 4.20 - Curva do Aerossol de Entrada para as 3 diferentes concentrações de NaCl utilizadas.....	67
Figura 4.21 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,1 g/L	69

Figura 4.22 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,5 g/L	69
Figura 4.23 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 1,0 g/L	70
Figura 4.24 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Excesso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,1 g/L	72
Figura 4.25 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Excesso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,5 g/L	72
Figura 4.26 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Excesso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 1,0 g/L	73
Figura 4.27 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol Monodisperso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 0,1 g/L.....	74
Figura 4.28 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol Monodisperso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 0,5 g/L.....	75
Figura 4.29 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol Monodisperso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 1,0 g/L.....	75
Figura 4.30 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol de Excesso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 0,1 g/L.....	76
Figura 4.31 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol de Excesso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 0,5 g/L.....	77
Figura 4.32 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol de Excesso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 1,0 g/L.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann sobre partículas de aerossol (VIVAS, 2007)	18
Tabela 2.2 – Coeficientes do Modelo de Distribuição Bipolar da fórmula de Wiedensohler (VIVAS, 2007)	19
Tabela 2.3 - Distribuição de cargas em partículas bipolarmente carregadas de acordo com as fórmulas de Wiedensohler	20
Tabela 3.1 - Relação entre pressão de entrada e taxa de saída de aerossol.....	38
Tabela 4.1 – Resultados obtidos após as iterações	50
Tabela 4.2 - Coeficientes da Equação de Wiedensohler (1988).....	53
Tabela 4.3 – Medidas da Espessura da Fenda de Classificação do DMA	58
Tabela 4.4 - Valores das constantes da Equação (4.2) para cada concentração de NaCl utilizada (Aerossol de Entrada).....	65
Tabela 4.5 - Valores das constantes da Equação (4.2) para cada concentração de NaCl utilizada (Aerossol Monodisperso)	68
Tabela 4.6 - Valores das constantes da Equação (4.3) para cada concentração de NaCl utilizada	71

SIMBOLOGIA

$a_{i(n)}$ -	coeficiente de aproximação [-]
A -	área útil da seção transversal do DMA [L^2]
A_1 -	área da seção transversal do cilindro interno [L^2]
A_2 -	área da seção transversal do cilindro externo [L^2]
B -	mobilidade mecânica [$M^{-1}T^1$]
C -	fator de escorregamento de Cunningham [-]
C^* -	fator de escorregamento de Cunningham na fenda [-]
C_1 -	limite inferior/fator de escorregamento de Cunningham [-]
C_2 -	limite superior/fator de escorregamento de Cunningham [-]
D_p -	diâmetro da partícula [L^1]
D_p^* -	diâmetro da partícula na fenda [L^1]
D_{p1} -	limite inferior do diâmetro da partícula [L^1]
D_{p2} -	limite superior do diâmetro da partícula [L^1]
E -	campo elétrico [$M^1L^1T^{-2}C^{-1}$]
e -	carga fundamental do elétron [C^1]
$f(n)$ -	função da equação de Wiedensohler [-]
F_D -	força de arraste [$M^1L^1T^{-2}$]
F_E -	força elétrica [$M^1L^1T^{-2}$]
F_G -	força da gravidade [$M^1L^1T^{-2}$]
k -	constante de Boltzmann [$M^1L^2T^{-2}\theta^{-1}$]
λ -	caminho livre médio [L^1]
K_n -	número de Knudsen [-]
L -	distância da entrada do aerossol até a fenda de classificação [L^1]
n -	número de cargas elementares do íon [C^1]
N_{it} -	parâmetro de carregamento [$L^{-3}T^1$]
Q_{exc} -	vazão de excesso de saída [L^3T^{-1}]
Q_{sh} -	vazão de invólucro de entrada [L^3T^{-1}]
Q_{mono} -	vazão de aerossol monodisperso de saída [L^3T^{-1}]
Q_{poly} -	vazão de aerossol polidisperso de entrada [L^3T^{-1}]
r_1 -	raio do cilindro interno [L^1]

r_2 -	raio do cilindro externo [L^1]
Re -	número de Reynolds [-]
t_f -	tempo que a partícula leva para percorrer a distância L [T^1]
t_r -	tempo que a partícula leva para ir de r_2 a r_1 [T^1]
\bar{u} -	velocidade axial média da partícula [L^1T^{-1}]
v_{tE} -	velocidade eletrostática terminal [L^1T^{-1}]
v_{tS} -	velocidade de sedimentação terminal [L^1T^{-1}]
Z -	mobilidade elétrica [$M^1L^2T^{-3}C^1$]
Z_i -	mobilidade elétrica dos íons [$M^1L^2T^{-3}C^1$]
Z_p^* -	mobilidade elétrica da partícula na fenda [$M^1L^2T^{-3}C^1$]
Z_{p1} -	limite inferior da mobilidade elétrica da partícula [$M^1L^2T^{-3}C^1$]
Z_{p2} -	limite superior da mobilidade elétrica da partícula [$M^1L^2T^{-3}C^1$]
ΔZ_p -	largura da banda de mobilidade [$M^1L^2T^{-3}C^1$]
ϵ_0 -	permissividade do vácuo [$M^{-1}L^{-3}T^2C^2$]
μ -	viscosidade do fluido [$M^1L^{-1}T^{-1}$]
Ω -	função transferência [-]
# -	número de partículas [L^{-3}]

RESUMO

Analizador de Mobilidade Elétrica é um equipamento utilizado para produzir nanopartículas de aerossóis em estreitas faixas de tamanho, previamente estabelecidas como função das cargas elétricas das partículas, a fim de se produzir correntes monodispersas desejáveis. As partículas polidispersas que entram neste equipamento fazem uma trajetória que é função da intensidade do campo elétrico e de sua mobilidade elétrica, sendo que esta trajetória é função apenas do diâmetro da partícula de aerossol. A importância de se produzir aerossóis monodispersos está ligada à sua aplicação na calibração de equipamentos de alta precisão na presente era da nanotecnologia. Outro fator relevante está diretamente relacionado à questão da saúde ocupacional, na qual nanopartículas podem oferecer risco à saúde humana enquanto presentes no ar respirável numa concentração acima da permitida pela legislação ambiental. O processo de separação por mobilidade elétrica engloba quatro estágios principais: (i) geração de nanopartículas polidispersas; (ii) estabilidade de cargas das partículas; (iii) separação por mobilidade elétrica e, (iv) contagem das partículas produzidas para cálculos de eficiência. Os analisadores comerciais (*Differential Mobility Analyzer*) são equipamentos com preços muito elevados no mercado devido a tecnologia de ponta a que são submetidos, por isso, o presente trabalho buscou desenvolver e otimizar um analisador com tecnologia própria e de baixo custo. Para tanto, partindo-se de um aerossol polidisperso (ampla faixa de tamanho) produzido com nanopartículas de NaCl em diferentes concentrações, obteve-se um aerossol monodisperso (estreita faixa de tamanhos), via classificação por mobilidade elétrica. O sistema utilizado consistia basicamente de cilindros concêntricos de aço inoxidável com nanopartículas polidispersas sendo alimentadas na região anular, ao passo que ar ultrapuro era alimentado ao sistema. As partículas eletricamente carregadas foram atraídas ou repelidas no eletrodo central de acordo com suas cargas adquiridas. Cálculos de projeto levaram a disposição de um orifício de coleta no sistema que possibilitou a classificação das partículas por faixas de tamanho na escala nanométrica. Após os experimentos realizados na FEQUI/UFU, constatou-se que a quantidade de nanopartículas produzida no sistema era função da concentração de NaCl utilizado na solução, assim como o tamanho médio das partículas produzidas. Paralelamente, testes foram realizados no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar), utilizando um analisador comercial (SMPS) da marca TSI. Estes testes auxiliaram na comparação dos resultados experimentais com os teóricos, mostrando que o presente Analisador de Mobilidade Elétrica foi bastante eficiente na produção de nanoaerossóis monodispersos, com preço inferior a 10% do valor do equipamento comercial. Um balanço de mobilidade para classificação de nanopartículas, baseado nas distribuições de cargas, foi proposto para estimativas das distribuições de tamanho produzido, sendo este balanço representativo para o aerossol monodisperso e de excesso.

ABSTRACT

Electrical Mobility Analyzer is a device used to produce aerosol nanoparticles in narrow size ranges previously set as a function of the electrical charges of the particles in order to produce desirable monodisperse chains. The polydisperse particles entering this equipment make a trajectory that is a function of the electric field strength and its electrical mobility, and this trend is a function of the aerosol particle diameter. The importance of producing monodisperse aerosols is linked to its application in the calibration of high-precision equipment in this era of nanotechnology. Another relevant factor is directly related to the issue of occupational health, in which nanoparticles may pose a risk to human health as present in the breathing air at a concentration higher than that allowed by the environmental legislation. The electric mobility separation process involves four main stages: (i) generating polydisperse nanoparticles; (ii) the stability of the particles loads; (iii) separation by electric mobility, and (iv) counting the particles produced to calculate efficiency. Commercial analyzers (Differential Mobility Analyzer) are devices with very high prices in the market due to the latest technology concerning them, therefore, the present study sought to develop and optimize an analyzer with its own technology and low cost. For this purpose, starting from a polydisperse aerosol (broad size range) produced with nanoparticles at different NaCl concentrations yielded a monodisperse aerosol (narrow size range) via electric mobility rating. The system used was basically concentric cylinders of stainless steel with polydisperse nanoparticles being fed into the annular region, while ultrapure air was fed to the system. The electrically charged particles were attracted or repelled the central electrode according to their acquired loads. Design calculations led to the disposal of a collection hole in the system that allowed the classification of patículas by size ranges in the nanometer scale. After the experiments conducted in FEQUI / UFU, it was found that the amount of nanoparticles produced in the system was a function of concentration of NaCl used in solution as well as the average size of the particles produced. In addition, tests were performed in the Department of Chemical Engineering, Federal University of São Carlos (DEQ / UFSCar), using a commercial analyzer (SMPS) TSI brand. These tests helped the comparison of experimental results with theoretical, showing that this Electric Mobility Analyzer was quite efficient in the production of monodisperse nanoaerossóis, priced less than 10% of the value of commercial equipment. A mobility swing nanoparticle classification, based on the load distribution has been proposed to estimate size distributions produced, which is representative for balance and excessive monodisperse aerosol.

1 - INTRODUÇÃO

Com a intensa industrialização, as descargas de gases, geração de efluentes e resíduos sólidos aumentaram drasticamente nas últimas décadas - frutos dos processos de transformação em massa - a ponto de interferir na qualidade de vida do homem e no equilíbrio do ecossistema, ainda que medidas preventivas e corretivas fossem timidamente tomadas. Contudo, nunca foi tão discutida e ratificada a importância de gerir de maneira mais sustentável os processos de transformação como um todo, o que tem garantido a diminuição de impactos e a redução da emissão de materiais particulados na natureza.

Quando se fala em material particulado no ambiente, logo surge a definição de aerossol. A atmosfera terrestre é um aerossol, uma mistura de gases e partículas líquidas e sólidas suspensas nela (FUCHS, 1964). O material particulado de um aerossol atmosférico é constituído por um conjunto de poluentes formado por poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera devido ao seu pequeno tamanho.

Aerossóis, também conhecidos por nanopartículas, são formados por processos químicos, físicos e/ou biológicos e são geralmente referidos como partículas de diâmetro na faixa de tamanho nanométrico. A importância das nanopartículas para aplicações tecnológicas é bem conhecida. Essas aplicações são encontradas em diversos campos, incluindo materiais de síntese, biotecnologia, produção de semicondutores, produtos farmacêuticos, nano-compósitos e cerâmicas.

Um parâmetro importante para a caracterização física do comportamento destas nanopartículas é o seu tamanho. Entre os vários métodos desenvolvidos para a análise de partículas de aerossol nanométrico, o Analisador de Mobilidade Elétrica, tornou-se um instrumento amplamente utilizado para classificar e gerar partículas monodispersas (INTRA; TIPPAYAWONG, 2008). O fator limitante, entretanto, para o avanço nas pesquisas relacionadas ao tema, muitas vezes está ligado ao elevado custo para aquisição de um equipamento comercial em mercado externo em virtude da tecnologia de ponta empregada no projeto.

A classificação eletrostática de aerossóis é o processo pelo qual as partículas de aerossol são separadas em classes de acordo com a sua mobilidade elétrica. Segundo KNUTSON; WHITBY (1975), esta classificação de aerosol tem uma longa história de aplicações, começando com os estudo de eletricidade atmosférica entre meados dos séculos XIX e XX.

O Analisador de Mobilidade Elétrica ou DMA (do termo em inglês *Differential Mobility Analyzer*) trata-se basicamente de um equipamento no qual é aplicada uma tensão no eletrodo central de um sistema de cilindros concêntricos, cujo cilindro interno está submetido a altas tensões enquanto outro cilindro mais externo é mantido sob aterramento de cargas, o que produz um campo elétrico radial na região anular. As partículas que entram neste dispositivo desenvolvem uma trajetória que é função da intensidade do campo elétrico e da mobilidade elétrica de cada partícula, sendo esta função do tamanho e de sua carga elétrica. Após as partículas passarem pelo neutralizador de cargas, estas apresentarão uma distribuição de carga estável, o que induz que a trajetória descrita por uma partícula de aerossol será função apenas do seu diâmetro e, desta forma, já é de antemão conhecida com exatidão. O DMA pode então selecionar, em um fluxo de ar com partículas de aerossol de tamanhos diversos (corrente polidispersa), partículas como função do tamanho e de sua mobilidade elétrica.

Com o uso deste equipamento é possível obter nanopartículas monodispersas, ou seja, partículas com estreita faixa de diâmetros. O importante de se produzir aerossóis monodispersos é calibrar equipamentos de alta precisão devido ao fato da ampla variedade de produtos que estão sendo disponibilizados no mercado e que apresentam em sua composição nanopartículas de diferentes composições químicas. Outro fator relevante está diretamente relacionado à questão de saúde ocupacional, na qual nanopartículas podem oferecer risco ao ser humano enquanto presentes no ar respirável em uma concentração acima da permitida pela legislação ambiental, pois estas podem penetrar no sistema respiratório, sendo de difícil excreção. Nesse caso, o nanoaerossol monodisperso pode ser usado para estudos de eficiência individual de coleta de filtros fibrosos e precipitadores eletrostáticos empregados nessa faixa de tamanhos.

Apesar de nos últimos anos as pesquisas científicas sobre as nanopartículas estarem mais intensas, não há uma definição internacional consensual do que é uma nanopartícula e qual é a faixa de tamanho abrangida por elas. Mas é interessante notar que há um leque grande de possibilidades de aplicação das nanopartículas e há uma tendência de sua expansão para as próximas décadas. Em engenharia, pode-se dizer que os materiais compostos desses aerossóis apresentam melhorias significativas em suas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas. E como exemplo promissor da nanotecnologia é a geração de eletricidade em termopar semicondutor (Efeito Seebeck).

O objetivo principal da presente dissertação foi produzir nanopartículas monodispersas em correntes gasosas utilizando-se um equipamento com tecnologia própria, projetado e construído na FEQUI/UFU, com o intuito de promover a separação de nanopartículas de aerossóis polidispersos disponíveis.

Como objetivos específicos, podem ser citados:

- Produzir nanopartículas monodispersas em correntes de ar utilizando cloreto de sódio (NaCl) em diferentes concentrações;
- Avaliar o desempenho de um analisador de mobilidade elétrica, melhorando o observado por DALCIN (2013);
- Determinar o desempenho do atomizador comercial utilizado;
- Analisar o balanço de mobilidade proposto pelo balanço de distribuição de cargas.

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos, sendo que no Capítulo 1 será apresentada uma breve introdução, responsável por apresentar ao leitor a importância do estudo sobre nanopartículas e o contexto em que encontram-se inseridas; o Capítulo 2 é composto pela Revisão Bibliográfica que mostra os conceitos e equacionamento das teorias envolvidas sobre o assunto estudado, além de conter a Fundamentação Teórica que dispõe da Teoria da Mobilidade Elétrica e das equações para o tamanho e geometria do DMA adotados pelo presente trabalho, sendo de fundamental leitura para posterior entendimento. Já no Capítulo 3 serão descritos os Materiais e Métodos utilizados na operação do aparato experimental; o Capítulo 4 engloba todos os principais Resultados e Discussão pertinentes à pesquisa. Por fim, tem-se o Capítulo 5 contendo as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo deste capítulo é descrever os conceitos fundamentais que caracterizam nanopartículas, o funcionamento do Analisador de Mobilidade Elétrica (DMA) e os trabalhos mais relevantes sobre este assunto. Para isto, este capítulo será dividido em quatro seções principais que englobam conceitos, propriedades e aplicações de nanopartículas, fundamentos de aerossóis e propriedades das partículas, princípios dos classificadores por Mobilidade Elétrica e a exposição da Fundamentação Teórica, sendo esta a seção primordial para o entendimento do trabalho.

2.1 Nanopartículas: Conceito, Propriedades e Aplicações

2.1.1 Conceito

A faixa de tamanho que abrange as nanopartículas ainda é motivo de divergências entre a comunidade científica. Segundo FERNANDES e FILGUEIRAS (2008), a nanoescala abrange cerca de 100 nm até em torno de 0,2 nm. Para FERREIRA e RANGEL (2009) a escala não deve exceder 100 nm em comprimento. Outras definições foram encontradas por AMARAL (2010), nas quais as nanopartículas podem ter dimensões menores que 1000 nm, 100 nm ou 20 nm. Vale lembrar que abaixo de 0,1 nm não se tem mais partículas e sim, átomos e moléculas.

A definição mais usada atualmente estipula que uma partícula é nano se o seu diâmetro for inferior a 100 nanômetros, de acordo com um resumo do documento PAS71 (*Publicly Available Specification*), comissionado pelo Departamento Inglês de Comércio e Indústria em colaboração com a Instituição Britânica de Padrões, tendo como finalidade desenvolver o uso de uma linguagem comum para as tecnologias de nanopartículas, desenvolvida no Reino Unido.

As nanopartículas e as partículas ultrafinas são partículas tridimensionais com diâmetro nominal inferior a 100 nm, sendo as duas terminologias consideradas equivalentes. De acordo com MATOS et al. (2011), o termo nanopartícula é aplicado à partícula produzida intencionalmente e destinada a uso industrial, enquanto que o termo partículas ultrafinas se aplica às partículas que resultam de um processo de produção surgindo como um subproduto ou resíduo.

2.1.2 Propriedades

As propriedades especiais das nanopartículas derivam de sua elevada proporção entre área superficial e seu volume. Tendo também uma porcentagem consideravelmente mais alta de átomos em sua superfície quando comparadas com partículas maiores, o que pode torná-las mais reativas. As propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas e químicas das nanopartículas são diferentes de partículas macroscópicas (QUINA, 2004).

A tolerância à temperatura, variedades de cores, alterações na velocidade das reações químicas e condutividade elétrica são exemplos de propriedades que materiais constituídos por nanopartículas apresentam, o que os permite uma gama de aplicações tecnológicas fundamentalmente novas (FERREIRA; RANGEL, 2009), sendo encontradas na agricultura, meio ambiente, medicina, alimentos, construção e energia, entre outros setores (TOMA, 2005).

Algumas características singulares da estrutura dos produtos constituídos por nanopartículas são:

- ✓ Elevada área superficial;
- ✓ Excelente capacidade adsorptiva;
- ✓ Massa praticamente desprezível;
- ✓ Elevados coeficientes de difusão.

2.1.3 Aplicações

Atualmente, fala-se muito sobre nanotecnologia, sendo que este termo refere-se à utilização de tecnologias que envolvam a criação e a manipulação de materiais para o desenvolvimento de novos materiais e produtos de tamanho nanométrico de modo a criar novas características. Geralmente, estes novos produtos são muitas vezes mais eficientes que a matéria prima utilizada. Assim, a nanotecnologia envolve projeto, manipulação, produção e montagem no nível atômico e molecular para formar componentes e sistemas maiores.

Ao se utilizar a nanotecnologia, está manipulando-se substâncias em escala nanométrica baseando em modificação das propriedades físicas dessas substâncias que apresentam aplicações em muitas áreas, sendo multidisciplinar, envolvendo conhecimentos da química, física, biologia, engenharia, farmácia, entre outros. As nanotecnologias são inovadoras em várias áreas/domínios, tais como, saúde, produção de energia não poluente, indústria agroalimentar, comunicação e informação, entre outros (PALHARES, 2014). No campo da saúde, a chamada nanomedicina é considerada, por muitos especialistas, como o grande trunfo

para o futuro: as expectativas são as maiores chances de identificar e destruir células doentes ou regenerar tecidos destruídos. Os nanorrobôs atuariam dentro do corpo, introduzidos por via oral ou intravenosa. Sua função seria buscar células tumorais ou infectadas por vírus e destruí-las. As nanopartículas potencializariam os processos químicos dos medicamentos, isso porque atuariam direto na lesão ou na célula doente.

Na informática, a nanotecnologia já está presente há algum tempo. Além da área de informatização, essa tecnologia abrange também o mercado eletrônico. Os investimentos em processadores cada vez mais velozes e a fabricação de transistores em escala nanométrica crescem cada vez mais. Esses componentes eletrônicos utilizam a nanotecnologia no intuito de melhorar a realização dos processos e de informação, como também na diminuição do tamanho físico dos produtos, como os tablets, smartphones, e recentemente lançado no mercado os ultrabooks. O mercado de nanotecnologia já possui processadores de 45 nm, em que sua capacidade de velocidade e tráfego de informações supera os antigos processadores com tamanho físico com o dobro do tamanho. Prevê-se que em menos de 6 anos, aproximadamente, 20% de todos os produtos fabricados no mundo usarão a nanotecnologia (FERREIRA; RANGEL, 2009; FERNANDES; FILGUEIRAS, 2008).

Várias são as aplicações da nanotecnologia, com promessas de melhoria da qualidade de vida e do meio ambiente. Já é possível encontrar produtos sendo comercializados, como por exemplo, dióxido de titânio, ouro, prata e cobre que melhoraram o desempenho de plásticos, tintas e outros materiais quando adicionados em sua estrutura (FERREIRA; RANGEL, 2009).

TOMA (2005) publicou algumas aplicações da nanotecnologia em diversas áreas; tais como:

- No setor energético: nanocatalisadores para produção de hidrogênio, células a combustível e nanomateriais para armazenagem de hidrogênio;
- No setor agrícola: nanocápsulas liberadas de herbicidas e nanopartículas magnéticas para combater a contaminação em solos;
- Tratamento de águas: nanopartículas de TiO₂ para degradação de poluentes;
- Medicina: nanopartículas para diagnóstico de doenças, nanocápsulas para liberação lenta e gradual de drogas e sensores para monitoramento de glicose, CO₂ e colesterol;
- Alimentos: nanocompósitos para embalagens, nanossensores e biosensores para monitoração da qualidade dos alimentos;
- Construção: nanoestruturas moleculares para reforço de asfalto e concreto; nanomateriais resistentes ao calor e bloqueadores de ultravioleta e infravermelho.

FALAGUASTA (2005) realizou um levantamento bibliográfico das várias aplicações em estudo das nanopartículas, tais como o emprego na melhoria da performance de LEDs (emissores de luz); resistores; nas memórias de acesso randômico dinâmico; na atenuação dos raios UV; na fabricação de filtros solares e na proteção de materiais plásticos para que não haja descoloração, bem como em supercondutores de altas temperaturas e em células solares.

Algumas aplicações de nanopartículas na indústria brasileira são citadas por FERNANDES; FILGUEIRAS (2008). Tem-se como exemplo a língua eletrônica, desenvolvida pela Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) em conjunto com a Universidade de São Paulo (USP), que é capaz de detectar com precisão e rapidez os aspectos do paladar (doce, salgado, azedo e amargo) o que a torna aplicável em uma indústria de bebidas. Outros exemplos nacionais de aplicação de nanotecnologia: a Santista lançou tecidos que possuem absorção e secagem mais rápida do suor, resistência a manchas e características antimicrobianas; a Taiff possui um secador de cabelos que apresenta nanopartículas de titânio que combatem bactérias e fungos, proporcionando um jato de ar mais puro, com secagem mais higiênica; a Braskem, juntamente com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), desenvolveu uma argila com dimensões nanométricas que incorporada a plásticos lhes dá novas propriedades e novas aplicações, como para fabricação de estufas para agricultura que retêm mais calor e em embalagens que aumentam o tempo de vida útil dos alimentos.

De acordo com QUINA (2004), a nanotecnologia pode auxiliar na prevenção, tratamento, detecção e monitoramento da poluição. Nanomateriais catalíticos melhoram a eficiência e seletividade de processos industriais, o que reduz o gasto de energia e o consumo de matérias primas e diminui a produção de resíduos. A área superficial elevada das nanopartículas lhes permite uma melhor adsorção de metais e substâncias orgânicas, o que torna possível a coleta de partículas e remoção de poluentes por nanopartículas magnéticas. Poluentes orgânicos e inorgânicos no meio ambiente podem ser monitorados por sensores cada vez menores, mais seletivos e mais sensíveis.

2.1.4 Impactos e Efeitos

A nanotecnologia oferece a perspectiva de grandes avanços que permitirão uma melhor qualidade de vida, além de ajudar a preservar o meio ambiente. Entretanto, como qualquer área da tecnologia que faz uso intensivo de novos materiais e substâncias químicas, essa nova ciência também traz consigo alguns riscos ao meio ambiente e à saúde humana (QUINA, 2004).

Causando constantes mudanças nos ambientes ocupacionais, surgindo assim novos riscos para a segurança e saúde dos trabalhadores que estão dentro dos novos centros tecnológicos.

Tendo em vista que as mesmas características que tornam as nanopartículas interessantes do ponto de vista da aplicação tecnológica, podem ser indesejáveis quando essas são liberadas ao meio ambiente. Pode-se afirmar que o pequeno tamanho das nanopartículas auxilia na sua difusão e transporte na atmosfera, em águas e solos, dificultando a sua remoção por técnicas usuais de filtração. Além de facilitar a entrada e o acúmulo das partículas em células vivas. De acordo com QUINA (2004), sabe-se pouco sobre a biodisponibilidade, biodegradabilidade e toxicidade de novos nanomateriais, o que futuramente pode ocasionar grande preocupação em relação às potencialidades negativas da nanotecnologia para o meio ambiente e/ou para a saúde humana.

Ainda segundo QUINA (2004), outras características das nanopartículas são a grande área superficial, boa resistência mecânica e atividade catalítica. Estas poderiam tornar-se vilãs quando auxiliam na contaminação do meio ambiente por nanomateriais, em que havendo concentração de compostos tóxicos na superfície das nanopartículas, há posterior transporte no meio ambiente e acúmulo ao longo da cadeia alimentar; além de interferir em processos biológicos (adsorção de biomoléculas); podendo gerar uma maior resistência à degradação (maior persistência no ambiente) e em catálise de reações químicas indesejáveis no meio ambiente.

Segundo MATOS et al. (2011), a exposição ocupacional a nanopartículas é um risco simultaneamente recente e com tendência à aumentar, sendo classificado como um risco emergente. As nanopartículas adentram o corpo humano e se alojam em seu interior, podendo causar risco à saúde, não sendo ainda totalmente possível avaliar o impacto deste risco emergente ao nível da sociedade, da produtividade e da sustentabilidade das próprias indústrias responsáveis pela produção de nanopartículas ou cujo processo produtivo implica na liberação de partículas ultrafinas.

Além dos problemas já mencionados, as nanopartículas dispersas no ar atmosférico são responsáveis por outros transtornos, tais como redução da visibilidade e contaminação do ar com elementos tóxicos, ocasionando sérios problemas respiratórios e cardíacos aos seres vivos e danos também a biosfera.

Segundo FALAGUASTA (2005), a absorção das partículas pela corrente sanguínea e sua deposição nos tecidos do coração podem causar arritmia e morte. Isto também foi comprovado por GIODA (2006), ao mencionar que algumas pesquisas epidemiológicas e toxicológicas referentes às doenças cardiovasculares, respiratórias e de índices de mortalidade,

revelam que partículas finas, com diâmetro menor que 2,5 μm são mais prejudiciais do que partículas maiores.

Por causa dos possíveis problemas citados decorrentes da exposição em demasia dos seres vivos às nanopartículas, torna-se necessário a pesquisa nas áreas de classificação e filtração de partículas nanométricas com o intuito de reduzir a concentração destas até níveis respiráveis adequados.

2.2 Fundamentos do Aerossol

2.2.1 Propriedades do Aerossol

Pode-se definir aerossol, na sua forma mais simples, como um conjunto de partículas sólidas ou líquidas, na faixa de tamanho de 1 nm a 100 μm , em suspensão em um gás; assim, os chamados aerossóis são sistemas bifásicos. Estes ocorrem na natureza em várias formas, tais como poeira, fumaça, nevoeiro, névoas, nuvens, entre outros. Variando em sua capacidade de afetar não só a visibilidade e o clima, mas também a saúde e a qualidade de vida do ser humano (VIVAS, 2007).

Para caracterizar um aerosol são necessárias informações sobre sua composição química, morfologia e tamanho do espectro. O espectro envolve dois parâmetros de caracterização muito importantes: o tamanho e a concentração de partículas.

- **Tamanho das partículas:** não é fácil determinar este parâmetro, geralmente há uma variedade na forma das partículas de aerossol, tais como: esferas, fibras, folhas, partículas porosas e agregados de partículas de forma irregular. Nos casos em que as partículas sólidas são esferas compactas, utiliza-se a definição de diâmetro equivalente, o que significa que o comportamento irregular das partículas em uma determinada situação é o mesmo que a de uma partícula esférica. Segundo VIVAS (2007), para os casos em que os instrumentos que medem a distribuição do tamanho de um aerossol (os DMAs), sendo as partículas selecionadas em função da mobilidade elétrica, o diâmetro equivalente corresponde ao diâmetro de uma esfera de densidade unitária que na presença de um campo elétrico tem a mesma mobilidade de uma partícula real.

Os modelos que descrevem os fenômenos de partículas carregadas dependem do tamanho relativo das partículas em relação ao caminho médio livre das moléculas de gás (λ), ou seja, o regime de transporte determinado pelo número de Knudsen da partícula (Kn).

Sendo este definido como a razão entre o caminho livre médio do gás e o raio da partícula ($D_p/2$), $Kn=2\lambda/D_p$. Para $Kn \ll 1$ tem-se o transporte em regime contínuo; $Kn \gg 1$ indica o transporte no regime molecular livre e $Kn \approx 1$ aponta o regime de transição. Essas definições serão abordadas posteriormente (VIVAS, 2007; BISKOS, 2004).

- **Concentração de partículas:** pode ser expressa em termos de massa ou em termos de número. A distinção entre massa de aerossol e concentração numérica é importante dado o fato de que amostras de aerossol polidisperso típicas têm massa e número de espectro distintos (BISKOS, 2004). A concentração mássica corresponde à massa da matéria das partículas por unidade de volume de aerossol; enquanto que a concentração numérica corresponde ao número de partículas por unidade de volume de aerossol. Normalmente, as medidas de concentração mássica são úteis e mais fáceis de executar para partículas maiores que 1 μm , enquanto que para partículas na faixa de tamanho submicrométrica a concentração numérica é comumente usado.

Os termos aerossol monodisperso e polidisperso referem-se a aerossóis que apresentam partículas de mesmo tamanho ou que variam em uma ampla faixa de diâmetros, respectivamente. Ambos podem ser produzidas em laboratório para usos em ensaios de caracterização de aerossóis (VIVAS, 2007).

2.2.2 Propriedades das Partículas do Aerossol

Os próximos tópicos descrevem duas das mais importantes propriedades das partículas de aerossóis para a caracterização do espectrômetro de mobilidade diferencial - DMS (Differential Mobility Spectrometer) segundo BISKOS (2004). Sendo estes: a mobilidade elétrica e mecânica.

A operação em condições de escoamento laminar é fundamental para o desempenho eficiente de qualquer classificador de mobilidade elétrica, de modo que as trajetórias das partículas sejam precisamente determinadas, por isso a necessidade de se manter o número de Reynolds dentro do regime laminar (DALCIN, 2013). Em regime turbulento, o equipamento não funcionaria, pois não haveria o deslizamento do fluido, ocorrendo ressuspensão de partículas.

2.2.2.1 Mobilidade Mecânica

O conceito de mobilidade mecânica se deriva a partir de uma análise da Lei de Stokes. Esta lei refere-se à força de arraste (F_D) experimentada por objetos esféricos movendo-se no seio de um fluido viscoso em um regime laminar (baixo número de Reynolds). Na maioria das vezes, esta lei é válida para o movimento de partículas esféricas pequenas se movendo com baixas velocidades, por isto é aplicável ao estudo de aerossóis (BISKOS, 2004; VIVAS, 2007).

Dada a Equação (2.1) como sendo a lei de Stokes:

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

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

A velocidade terminal deriva-se de uma análise de forças que atuam sobre a partícula. Quando uma partícula cai sob a ação da gravidade no seio de um gás em repouso, ao movimento da partícula se opõe a força de arraste ou resistência do gás (F_D), a qual atua na mesma direção e sentido oposto à força da gravidade (F_G), como mostrado na Figura 2.1.

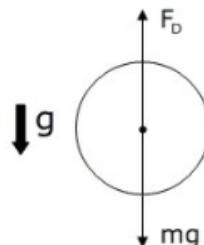


Figura 2.1- Análise das forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sob a ação da gravidade (VIVAS, 2007).

A mobilidade mecânica de uma partícula B se define como o quociente entre a velocidade terminal e a força de arraste de Stokes, como definido na Equação (2.2):

$$B = \frac{v_{ts}}{F_D} \quad (2.2)$$

em que v_{ts} é chamado de velocidade terminal de sedimentação e ocorre quando ambas as forças se igualam ($F_D = F_G$). Esta velocidade pode ser determinada pela Equação (2.3):

$$v_{ts} = \frac{F_D}{3\pi\mu D_p} \quad (2.3)$$

Substituindo a Equação (2.2) na Equação (2.3), obtém-se a Equação (2.4):

$$B = \frac{1}{3\pi\mu D_p} \text{ para } D_p > 1 \text{ } \mu\text{m} \quad (2.4)$$

Segundo VIVAS (2007), a Lei de Stokes assume que a velocidade relativa do gás sobre a superfície da esfera é zero. Esta suposição não se satisfaz para partículas pequenas cujos tamanhos se aproximam do caminho livre médio do gás. Estas partículas sedimentam mais rapidamente que o suposto pela Lei de Stokes, devido ao “deslizamento” do gás sobre a superfície da partícula. Este erro chega a ser significativo para partículas menores do que 1 μm . Em 1910, Cunningham derivou um fator de correção para a lei de Stokes para explicar o efeito do deslizamento. O fator, chamado de fator de correção de Cunningham (C), é sempre maior que 1 e reduz a força de fricção de Stokes.

Assim, a equação de F_D em termos do fator de correção de Cunningham é dada pela Equação (2.5).

$$F_D = \frac{3\pi\mu\nu_t D_p}{C} \quad (2.5)$$

C vem expresso em função do número de Knudsen da partícula (K_n) como mostrado na Equação (2.6):

$$C = 1 + K_n \left\{ 1,115 + 0,471 \exp\left(\frac{-0,596}{K_n}\right) \right\} \quad (2.6)$$

Por fim, a mobilidade mecânica pode ser calculada pela Equação (2.7):

$$B = \frac{C}{3\pi\mu D_p} \text{ para } D_p < 1 \text{ } \mu\text{m} \quad (2.7)$$

- Correção para Escoamento em Meio Não Contínuo: em relação ao estudo das nanopartículas, segundo FALAGUASTA (2005), a determinação dos processos de transferência de massa e movimento das partículas é muito importante; porém, na faixa de tamanho nanométrico, a teoria não está bem consolidada, dado à perda de continuidade do meio. Assim, como a faixa de diâmetro pode influenciar as propriedades das partículas, também

apresenta efeito sobre o comportamento do aerossol (sua interação com o meio que o cerca) e as leis que governam as propriedades do mesmo (HINDS, 1999).

A perda da continuidade do meio está relacionada à interação das nanopartículas com o meio gasoso ao seu redor. Devido ao reduzido tamanho (mesma ordem de grandeza do caminho livre médio das moléculas), as partículas “enxergam” o meio gasoso não mais como uma massa contínua mas sim, como um aglomerado de moléculas (FALAGUASTA, 2005).

O transporte das partículas em um fluido está fortemente ligado à interação entre o gás e as partículas constituintes. Esta interação pode ser determinada através do número de Knudsen (K_n), um número adimensional que relaciona o caminho livre médio das moléculas no gás (λ), ou seja, a distância que uma molécula do gás percorre antes de se chocar com outra e, o diâmetro das partículas (D_p), mostrado na Equação (2.8) (HINDS, 1999):

$$K_n = \frac{2\lambda}{D_p} \quad (2.8)$$

Se o fluido for o ar, o caminho livre médio (λ) pode ser determinado pela Equação (2.9) (DULLIEN, 1989):

$$\lambda = \frac{\mu}{0,499 P \left(\frac{8M}{\pi RT} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.9)$$

em que λ é o caminho livre médio em m, μ a viscosidade do ar em kg/m.s, P a pressão em Pa, M é o peso molecular e T [K] a temperatura absoluta.

O caminho livre médio do ar é comumente determinado como se o mesmo fosse composto apenas por moléculas de uma única espécie química e seu valor nas condições normais de temperatura e pressão, determinado através da Equação (2.9) é igual a 0,067 μm.

Segundo FALAGUASTA (2005), a caracterização do comportamento da partícula em relação ao gás ocorre através da análise do valor do número de Knudsen. Se $Kn \ll 1$, a partícula será muito maior que o caminho livre médio e enxergará o gás como um meio contínuo. Por outro lado, se $Kn \gg 1$, a partícula possui tamanho da mesma ordem de grandeza das moléculas do gás, neste caso o regime é denominado de moléculas livres, seguindo a teoria cinética dos gases. Quanto $Kn \approx 1$, denominada região de transição, ainda existem dificuldades para a caracterização do comportamento da partícula e os resultados obtidos não são tão confiáveis (PUI; CHEN, 1997).

O transporte de partículas através de um fluido está intimamente ligado à interação entre as duas partes, que se altera com a diminuição do tamanho da partícula ou aumento do número

de Knudsen. Conforme o Kn se distancia de 0, as equações válidas para o regime contínuo perdem a sua validade e seu emprego incorre em grande erro (FALAGUASTA, 2005).

Com o intuito de corrigir o efeito de interações em nível molecular quando as partículas que escoam no fluido são pequenas, Cunningham propôs uma equação modificada por Knudsen e Weber. Esta equação é amplamente usada para corrigir a equação de Stokes que define a força de arraste para baixos valores de Reynolds, conforme Equação (2.6).

2.2.2.2 Mobilidade Elétrica

Na presença de um campo elétrico, de acordo com VIVAS (2007), uma partícula carregada experimenta uma força elétrica (F_E) a qual atua na mesma direção do campo elétrico E sendo proporcional à sua intensidade e à carga da partícula, como mostrado na Equação (2.10).

$$F_E = neE \quad (2.10)$$

em que n é o número de cargas elementares e e a carga do elétron. A velocidade da partícula resultante desta força pode ser determinada de uma maneira similar ao caso anterior, em que a força de arraste do gás (F_D) se opõe ao movimento da partícula, atuando na mesma direção e sentido oposto ao campo elétrico. O exposto é representado na Figura 2.2.

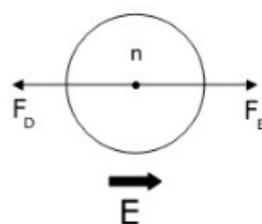


Figura 2.2- Análise das forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sobre a ação de uma força elétrica (VIVAS, 2007).

Quando as forças elétricas e de fricção se igualam, a partícula se desloca com uma velocidade constante, chamada velocidade terminal eletrostática v_{tE} , dada pela igualdade entre as Equações (2.5) e (2.10).

$$F_E = F_D \quad (2.11)$$

$$neE = \frac{3\pi\mu v_t D_p}{C} \quad (2.12)$$

$$v_{tE} = \frac{neEC}{3\pi\mu D_p} \quad (2.13)$$

Esta última equação pode ser escrita em termos da mobilidade mecânica, resultando na Equação (2.14):

$$v_{tE} = neEB \quad (2.14)$$

A mobilidade elétrica (Z) de uma partícula define-se como o quociente entre a velocidade terminal da partícula em um campo elétrico e a intensidade deste, mostrada na Equação (2.15):

$$Z = \frac{v_{tE}}{E} \quad (2.15)$$

Substituindo a Equação (2.13) na Equação (2.15), a mobilidade elétrica será dada pela Equação (2.16).

$$Z = \frac{neC}{3\pi\mu D_p} \quad (2.16)$$

Assim, as mobilidades mecânica e elétrica estão relacionadas pela Equação (2.17):

$$Z = neB \quad (2.17)$$

2.2.3 Carregamento Elétrico de Aerossóis

As partículas necessitam ser carregadas para que o campo elétrico as direcionem para a fenda de classificação, a fim de serem coletadas e classificadas. Segundo FALAGUASTA (2005), a remoção de partículas depende da Lei de Coulomb, sendo esta proporcional à intensidade do campo elétrico aplicado e à magnitude da carga adquirida pela partícula.

O mecanismo de carregamento pode ocorrer por dois métodos: o carregamento por difusão e o por campo. O primeiro é significativo para partículas menores que 0,4 μm , enquanto

o segundo é predominante em partículas com diâmetro superior à 1,0 μm . Para partículas $0,4 \mu\text{m} < D_p < 1,0 \mu\text{m}$, ambos os mecanismos apresentam efeitos relevantes.

Segundo VIVAS (2007), estes mecanismos foram nominados inicialmente por White, em 1951, para descrever os diferentes mecanismos de carregamento em estudos de precipitação eletrostática. Há outros mecanismos, tais como carregamento por eletrificação estática, carregamento eletrolítico e carregamento fotoelétrico. Devido a faixa de tamanho das nanopartículas estudadas, neste trabalho será apresentado apenas o carregamento por difusão, sendo este descrito a seguir.

2.2.3.1 Carregamento por difusão

Segundo VIVAS (2007), o carregamento por difusão é um dos métodos de carregamento de partículas de aerossol mais utilizados. Além de sua importância em aplicações industriais e na física atmosférica, é também utilizado na medição de aerossol quando a análise de mobilidade elétrica é usada.

No processo de carregamento por difusão, íons presentes no gás compartilham a energia térmica das moléculas gasosas, obedecendo a teoria cinética dos gases. O movimento térmico (movimento Browniano) dos íons provoca a difusão deles através do gás, e em particular, a colisão com partículas ali presentes. Estes íons aderem às partículas devido às forças atrativas que surgem quando os íons se aproximam delas. O processo de carregamento por difusão, portanto, não depende do campo elétrico, podendo ser caracterizado como unipolar ou bipolar dependendo da polaridade dos íons no gás (BISKOS, 2004).

a) Carregamento por difusão unipolar

No carregamento por difusão unipolar, o aerossol interage com gases que contém íons de um só sinal. As partículas ao colidirem com os íons vão acumulando cargas que produzem um campo com tendência a repelir íons adicionais. Assim, há uma redução na velocidade do carregamento, isto é, se reduz a probabilidade de colisões íon-partícula. Enquanto que as cargas na partícula aumentam, menos íons têm energia térmica suficiente para superar a força repulsiva, fazendo com que a velocidade de carga se aproxime lentamente de zero, não chegando a ser nula (VIVAS, 2007).

Este processo dispõe na literatura de vários modelos que o descrevem. Usualmente, os modelos permitem predizer a velocidade com que uma partícula adquire cargas elétricas, isto é, o fluxo de íons para a superfície da partícula. O processo é bastante complexo e não há uma

teoria única que cubra toda a faixa de tamanhos de partículas; por esta razão, os modelos geralmente dependem do tamanho relativo das partículas com respeito ao caminho livre médio das moléculas do gás, isto é, dependem do regime de transporte (FUCHS, 1964).

b) Carregamento por difusão bipolar

Segundo VIVAS (2007), o carregamento por difusão bipolar ocorre quando um aerossol interage com gases que contém íons positivos e negativos. As partículas de aerossol que são inicialmente neutras (sem cargas) ganharão cargas elétricas pela colisão com os íons, enquanto que as partículas inicialmente carregadas perderão a sua carga lentamente, principalmente pela atração de íons de carga oposta. Como resultado da competição entre estes dois processos, de carga e neutralização, alcança-se um estado de carga de equilíbrio, com partículas neutras e partículas carregadas positiva e negativamente. As frações de partículas positivas e negativas são comparáveis e comumente utiliza-se a lei de Boltzmann para predizer a distribuição de cargas (LIU; PUI, 1974a).

- Distribuição de carga de equilíbrio de Boltzmann: A carga mínima que uma partícula de aerossol pode ter é zero, contudo, na natureza raramente se consegue esta condição devido às colisões ao acaso entre as partículas e os íons presentes no ar. As interações entre os íons e as partículas permitem alcançar eventualmente um estado de carregamento de equilíbrio, chamado distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann, distribuição de cargas de equilíbrio bipolar ou estado estacionário. A distribuição de cargas de equilíbrio representa a distribuição de cargas de um aerossol em equilíbrio de cargas com íons bipolares (VIVAS, 2007).

Na Tabela 2.1 é mostrada a porcentagem de partículas de um dado tamanho tendo a carga indicada. De acordo com VIVAS (2007), a distribuição é simétrica em relação a zero, isto é, a fração de partículas com n cargas positivas é igual a fração com n cargas negativas. De maneira prática, a distribuição de cargas para partículas menores do que $0,1 \mu\text{m}$ consiste de uma fração de partículas sem carga e uma fração restante com carga única, com frações iguais de cargas positivas e negativas. O número médio de cargas indicado na Tabela 2.1 corresponde à média calculada sem considerar o sinal das cargas.

A distribuição de equilíbrio de Boltzmann é válida somente quando as mobilidades dos íons positivos e negativos são similares e suas concentrações numéricas são iguais. Porém, há diferença nas mobilidades dos íons, devido ao menor tamanho dos íons negativos (elétrons) em relação aos íons positivos, aqueles apresentam mobilidade maior, o que conduz a uma

distribuição de cargas levemente assimétrica (VIVAS, 2007). Baseado nas aproximações de Gunn e Fuchs, WIEDENSOHLER (1988) propôs uma solução analítica para o cálculo rápido da distribuição de carga bipolar para aerossóis em toda a faixa de tamanhos submicrométricos. As equações propostas por Wiedensohler são utilizadas para predizer a distribuição de cargas no estado estacionário dos carregadores comerciais de referência e devido à sua importância serão mostradas na sequência.

Tabela 2.1– Distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann sobre partículas de aerossol (VIVAS, 2007).

Diâmetro de partícula (μm)	Número médio de cargas	% de partículas com o número de cargas indicado								
		< -3	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	>+3
0,01	0,007	-	-	-	0,3	99,3	0,3	-	-	-
0,02	0,104	-	-	-	5,2	89,6	5,2	-	-	-
0,05	0,411	-	-	0,6	19,3	60,2	19,3	0,6	-	-
0,1	0,672	-	0,3	4,4	24,1	42,6	24,1	4,4	0,3	-
0,2	1,00	0,3	2,3	9,6	22,6	30,1	22,6	9,6	2,3	0,3
0,5	1,64	4,6	6,8	12,1	17,0	19,0	17,0	12,1	6,8	4,6
1,0	2,34	11,8	8,1	10,7	12,7	13,5	12,7	10,7	8,1	11,8
2,0	3,33	20,1	7,4	8,5	9,3	9,5	9,3	8,5	7,4	20,1
5,0	5,28	29,8	5,4	5,8	6,0	6,0	6,0	5,8	5,4	29,8
10,0	7,47	35,4	4,0	4,2	4,2	4,3	4,2	4,2	4,0	35,4

2.2.4 Ionização do Gás

A ionização é um processo químico ou físico em que se produzem íons, átomos ou moléculas carregadas eletricamente, devido ao excesso ou falta de elétrons em relação a um átomo ou molécula neutra. Nos processos físicos, geralmente se separam os elétrons de um átomo ou molécula neutra ao se fornecer energia necessária (energia de ionização). Isto é possível na forma de energia térmica, por exemplo com chamas, radiações ionizantes (luz ultravioleta, raios-X, fontes radioativas tipo alpha - α , beta - β ou gama - γ), aplicando campos elétricos fortes (descargas coronas) ou bombardeando uma amostra com partículas. Desta forma, gera-se uma partícula com carga positiva e também o elétron liberado (VIVAS, 2007).

De acordo com BISKOS (2004), uma vez que as nanopartículas entram no dispositivo neutralizador, particularmente durante o tempo em que permanecem no carregador, elas são primeiramente carregadas pela interação com gases ionizados.

As partículas de aerossol que passam através de um neutralizador adquirirem distribuição de carga estacionária. No caso do neutralizador radioativo da TSI, os fabricantes

utilizam o modelo proposto por Wiedensohler (1988) para prever a distribuição de carga adquirida pela partícula.

Este modelo consiste de uma aproximação da teoria de Fuchs, sendo a fórmula analítica de Wiedensohler dada pela Equação (2.18):

$$f(n) = 10^{\{\sum_{i=0}^5 a_{i,n} [\log(D_p)]^i\}} \quad (2.18)$$

Esta equação apresenta uma boa precisão para as distribuições de carga calculadas numericamente por Fuchs para partículas de tamanhos na faixa de 1 nm a 1 μm e cargas de 0, ± 1 e ± 2 . Na Equação (2.18), $f(n)$ 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 dado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Coeficientes do Modelo de Distribuição Bipolar da fórmula 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

Para números de carga maiores ou iguais a 3, Wiedensohler assumiu a expressão de Gunn, dada pela Equação (2.19):

$$f(n) = \frac{e}{\sqrt{4\pi^2 \epsilon_0 D_p kT}} \exp \frac{-\left[n - \frac{2\pi\epsilon_0 D_p kT}{e^2} \ln\left(\frac{Z_{i+}}{Z_{i-}}\right)\right]^2}{2\frac{2\pi\epsilon_0 D_p kT}{e^2}} \quad (2.19)$$

com $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ farad/m; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K; $T = 298,15$ K e $\frac{Z_{i+}}{Z_{i-}} = 0,875$.

De acordo com VIVAS (2007), a Equação (2.18) é válida para o diâmetro da partícula entre 1 nm e 1000 nm para $n = -1, 0$ e $+1$ e entre 20 nm e 1000 nm para n no intervalo de -2 a +2. A Equação (2.19) é apropriada para $70 \text{ nm} \leq D_p \leq 1000 \text{ nm}$ com partículas carregadas com carga +3 ou mais cargas. Estes intervalos se dão porque para tamanhos inferiores a 20nm, as partículas podem transportar, no máximo, uma carga elementar e, partículas menores do que 70

nm carregam duas cargas elementares no máximo. Na Tabela 2.3 são mostrados os valores da distribuição de cargas de partículas carregadas bipolarmente.

Tabela 2.3 - Distribuição de cargas em partículas bipolarmente carregadas de acordo com as fórmulas de Wiedensohler.

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

Os classificadores de mobilidade elétrica separam partículas de aerossol com cargas tendo como base a capacidade de migração destas partículas, através de um fluxo de ar limpo, dentro de um campo elétrico (BISKOS, 2004).

Desde a primeira metade do século XX, há estudos sobre a medida da mobilidade elétrica de partículas em aerossóis. Segundo INTRA; TIPPAYAWONG (2008), o método de determinação por mobilidade elétrica foi inicialmente usado por Erikson, em 1922, para medir a mobilidade de íons em gases e na atmosfera. De acordo com KNUTSON; WHITBY (1975), em 1923, Rohmann investigou e empregou este método para medir o tamanho de partículas no ar atmosférico.

De acordo com BISKOS (2004), entre os primeiros e mais notáveis estudos destacam-se aqueles realizados por HEWITT (1957), WHITBY; CLARK (1966), LIU; PUI (1974b), KNUTSON; WHITBY (1975) e LIU; PUI (1975). HEWITT (1957) foi um dos primeiros pesquisadores a aplicar um dispositivo para medir a carga elétrica de partículas carregadas.

O primeiro analisador prático foi construído em 1966 por Whitby e Clark, sendo conhecido como Analisador de Aerossol de Whitby. Mas só em 1974 foi desenvolvido, por Liu e Pui, um dispositivo comercial de sucesso, o Analisador de Aerossol Elétrico (EAA). O EAA

foi usado em medições de distribuição de tamanhos de partículas nanométricas em aerossóis urbanos, abaixo de 10 nm (DALCIN, 2013).

Uma futura extensão do conceito de Rohmann levou Knutson e Whitby, em 1975, a desenvolverem o Amostrador de Partículas por Mobilidade Diferencial (DMPS), o qual posteriormente substituiu o EAA. Ele foi capaz de medir distribuições de diâmetros de partícula na faixa de 3 a 500 nm (DALCIN, 2013). O DMPS compreende um arranjo entre um DMA e um contador de partículas. Posteriormente, novos estudos mostraram que os tempos de medição do DMPS poderiam ser reduzidos aumentando a voltagem aplicada continuamente em forma de rampa.

Existem vários instrumentos de caracterização de partículas focados a aplicações como o estudo do aerossol, estudos ambientais, a detecção de bioaerossóis, a investigação farmacêutica, emissão de contaminantes, estudos de combustão, investigação em segurança e higiene, nanotecnologia e emissões dos motores diesel ou gasolina (PALHARES, 2014). Sendo que há uma vasta gama de soluções para análise de distribuição de tamanhos de partículas, número de partículas, geração e dispersão de aerossóis.

Um exemplo é o espectrômetro para medir o tamanho aerodinâmico das partículas, solução ideal para conhecer o comportamento real de aerossóis, uma vez que a medição do diâmetro aerodinâmico permite distinguir a densidade, forma e o tamanho das partículas. Esta informação é crucial para determinar a entrada de partículas em filtros, eliminação durante ciclones ou deposição nos pulmões.

Ainda segundo BISKOS (2004), há uma variedade de espectrômetros baseados em diferentes princípios de operação descritos na literatura. Cada instrumento classifica e mede partículas baseado em algumas propriedades específicas, como mobilidade elétrica, diâmetro aerodinâmico, massa de partículas, emissão fotoelétrica, entre outras, que se relacionam com o tamanho. Na faixa de tamanho de 0,001 a 100 μm , é necessário o uso de diferentes instrumentos, pois ainda não foi desenvolvido uma única técnica que consiga abranger todo este intervalo. Observou-se que para partículas menores que 1 μm , a melhor maneira de medir espectro de aerossol é por análise de mobilidade elétrica visto que o método possui muitas vantagens quando comparado a outros.

Os designs dos classificadores de mobilidade elétrica vão desde simples placas paralelas até geometrias radiais mais complexas. No entanto, os classificadores de mobilidade elétrica de aerossol mais comuns empregam configurações anulares em que a amostra, se movendo axialmente, está exposta a um campo elétrico radial (um exemplo é o DMA).

Entre os instrumentos disponíveis para medições de partículas por mobilidade elétrica, podem-se citar: *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS), *Differential Mobility Analyzer* (DMA), *Electrical Aerosol Analyser* (EAA), *Electrical Aerosol Spectrometer* (EAS) e *Engine Exhaust Particle Sizer* (EEPS). Estes instrumentos são desenvolvidos para medir distribuições de tamanho de aerossol usando os mesmos princípios, porém variam nas aplicações específicas dependendo da faixa de tamanho real e concentração das partículas a serem medidas, bem como o tempo de resposta e resolução do espectro requerido.

O Analisador de Aerossol Elétrico (EAA), segundo BISKOS (2004), pode ser considerado como o antecessor do SMPS. Seu desempenho é baseado nos mesmos princípios que o SMPS, existindo duas principais diferenças entre os dois instrumentos: primeiro, o carregamento das partículas é realizado por um carregador de difusão de efeito corona resultando em partículas de aerossol carregadas unipolarmente, e segundo, em vez de um contador de partículas que usa detectores óticos, um sensor elétrico é empregado para a medição das partículas. A limitação do EAA é o grande o tempo requerido para estimar o espectro de tamanho de aerossol, sendo necessários de 2 a 3 minutos para medir a distribuição de tamanho.

O Espectrômetro de Aerossol Elétrico (EAS) foi desenvolvido em 1994 sendo apto a classificar partículas de uma maneira semelhante, porém mais rápido do que um típico DMA devido a sua capacidade de medição multicanal. Capaz de medir a distribuição de tamanhos de partícula na faixa de tamanho de 10 nm a 10 μm por métodos de mobilidade elétrica. O instrumento consiste de dois analisadores de mobilidade diferencial operando em paralelo.

O Classificador de Partículas por Máquina de Exaustão (EEPS) é um instrumento para medições de aerossol de resposta rápida. Detecta e mede concentrações de partículas por uma série de 32 eletrômetros ao longo da coluna. Como opera à pressão atmosférica, fica limitado na faixa de tamanho de partícula detectável, sendo esta faixa de 5,6 a 560 nm.

Nas próximas seções, são apresentadas a aplicabilidade do Classificador de Partículas por Mobilidade de Varredura (SMPS) e as publicações mais representativas no que diz respeito ao Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA), desde o seu invento até as últimas inovações tecnológicas que surgiram do processo evolutivo ao longo dos anos, além de seu princípio de funcionamento.

2.3.1 Classificador de Partículas por Mobilidade de Varredura (SMPS)

O SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) é um equipamento capaz de fornecer a concentração numérica de partículas nanométricas por faixas de tamanhos, diretamente do aerossol, através de amostragens “on-line”.

A série de espectrômetros SMPS disponibiliza uma medição de elevada precisão da distribuição de partículas (por tamanho) no intervalo de 2,5 a 1000 nm. Os seus resultados possibilitam que estes equipamentos sejam considerados a melhor solução de medição, sendo utilizados como padrão de referência no desenvolvimento e fabricação de novos equipamentos. Estes espectrômetros incorporam um classificador eletrostático com um DMA (*Differential Mobility Analyzer*) e um contador de partículas por condensação (CPC). A seleção do DMA e do CPC delimitam os intervalos de medida. Além de possuir um Impactador Inercial (*Impactor Inlet*) e um software para aquisição de dados. Todos os SMPS utilizam uma técnica rápida e continua, eliminando interrupções na distribuição por tamanho de partículas.

Segundo ZOCCAL (2010), o SMPS pode ser configurado com dois tipos de DMA: Long ou Nano. Sendo que o primeiro oferece uma classificação de partículas na faixa de 6 a 800 nm, enquanto que o Nano-DMA classifica partículas entre 2 e 165 nm.

O princípio de funcionamento do SMPS baseia-se em uma técnica de detecção por mobilidade elétrica, através da medição das distribuições de tamanho de partículas. Primeiramente, o aerossol polidisperso e neutralizado passa pelo impactador, disposto na entrada do SMPS, local em que as partículas maiores que o limite de detecção são removidas por impactação inercial. Sequencialmente, as partículas seguem para o DMA e serão separadas de acordo com sua mobilidade elétrica, ou seja, de acordo com a sua habilidade em atravessar um campo elétrico. No DMA, uma pequena fração de partículas monodispersas passa através de uma estreita abertura na sua parte inferior seguindo para o CPC, em que serão feitas as medidas de concentração (ZOCCAL, 2010).

2.3.2 Analisador de Mobilidade Elétrica (DMA)

Segundo LIU; PUI (1974c), originalmente o DMA foi desenvolvido para gerar amostras de partículas monodispersas advindas de aerossóis polidispersos com o propósito de calibração e, foi no trabalho de KNUTSON; WHITBY (1975) que o instrumento foi usado para a medição de distribuições de tamanho de aerossóis. O DMA estudado por eles apresentava um arranjo coaxial de cilindros contendo duas entradas e duas saídas de fluxo, semelhante ao utilizado por HEWITT (1957), porém KNUTSON; WHITBY (1975) procuraram descrever

uma versão melhor do analisador de mobilidade elétrica, fazendo ajustes mecânicos e o alinhamento das peças. Neste trabalho, demonstraram teoricamente que as trajetórias da partícula e o campo elétrico são regidos por uma equação diferencial exata de primeira ordem e determinaram a função de transferência. Propuseram duas aplicações deste equipamento, a primeira era um procedimento para determinar a distribuição de mobilidade e a segunda, seria a determinação do tamanho de partícula e medições da concentração em aerossóis polidispersos na faixa de tamanho de 0,005 a 1 μm .

Os DMAs atuais são baseados no projeto proposto por Hewitt. O Long-DMA é baseado na versão melhorada do analisador de mobilidade de Hewitt proposto por Knutson e Whitby. Este projeto original, contudo, é associado com altas perdas difusivas no fluxo de entrada que restringe o desempenho do DMA para partículas menores do que 10 nm. Muitos grupos de pesquisa têm focado nas limitações do DMA e feito projetos melhorados alcançando maiores eficiências para partículas menores. WINKLMAYR et al. (1991) desenvolveram um DMA cilíndrico (o DMA-Vienna) com uma entrada original de aerossol com fluxo tangencial que minimiza perdas por difusão. Reduzindo o tempo de residência das partículas no DMA pelo encurtamento do comprimento total e aumentando o fluxo das correntes de entrada, alcançaram maiores eficiências de transmissão e conseguiram classificar partículas com diâmetros na faixa de 1 a 1000 nm.

Um projeto mais inovador foi proposto por ZHANG et al. (1995) que desenvolveram o Radial DMA (R-DMA). O R-DMA classifica partículas em um fluxo radial em direção ao centro dos dois eletrodos de discos paralelos. Altas eficiências de transmissão de partículas ultrafinas fizeram do R-DMA um instrumento muito útil. Ele emprega uma construção mais simples do que o DMA clássico, reduzindo o número de peças a serem fabricadas, o que resulta em um menor custo, gera um equipamento relativamente leve e pequeno. Este analisador de mobilidade foi calibrado para operar com partículas na faixa de 3 a 200 nm, utilizando-se tanto partículas de poliestireno monodispersas como partículas de aerossol para classificação.

CHEN et al. (1998) desenvolveram e testaram um novo DMA para a medição da distribuição de tamanho de partícula na faixa de tamanho de 3 a 50 nm. O projeto baseou-se em uma configuração cilíndrica e é uma versão melhorada do modelo numérico proposto por Chen e Pui em 1997. Uma característica é o reduzido tempo de residência das partículas entre a entrada de aerossol e a fenda de classificação no nano-DMA e, para tentar reduzir o efeito da difusão browniana na função de transferência, o comprimento do tubo coletores foi reduzido em 5 cm em comparação com o DMA comercial.

Para aumentar a faixa de medição do tamanho das partículas, um novo tipo de DMA foi desenvolvido por SEOL et al. (2002). Neste novo analisador de mobilidade diferencial havia uma coluna de comprimento variável – L, isto é, a distância nominal entre a entrada de aerossol e a saída variava entre 5 e 300 mm. Demonstraram que este DMA media tamanhos de partículas na faixa de 1 nm a centenas de nanômetros. Este DMA foi útil não apenas para medições ao longo de uma ampla distribuição de tamanho, mas também para aumentar o conhecimento do desempenho do DMA como uma função do comprimento L.

Baseado em princípios similares aos instrumentos mencionados previamente, INTRA; TIPPAYAWONG (2008) analisaram o efeito da difusão browniana em partículas na classificação da mobilidade elétrica e no desempenho de um MCDMA (analisador de mobilidade diferencial multicanal). Eles desenvolveram, construíram e testaram um sensor de mobilidade elétrica (EMS) com o intuito de investigar a difusão browniana, sendo que o MCDMA classifica e faz medições de partículas de aerossol na faixa de 1 nm a 1 μm , apresentando melhor tempo de resposta que outros analisadores de mobilidade diferencial. Ambos analisaram analiticamente o efeito de difusão browniana e a trajetória das partículas de aerossol, sendo possível afirmar que a difusão aumentava com a diminuição do tamanho das partículas e das vazões, especialmente em partículas com diâmetro menor que 10 nm.

Muitos autores têm recorrido ao arranjo de DMAs em série para melhorar a monodispersividade de um aerossol classificado. LÜÖND; SCHLATTER (2013) utilizaram essa técnica e também uma simulação numérica para otimizar o carregamento unipolar das partículas, para tal usaram um carregador unipolar a montante do segundo DMA. Os testes foram realizados com aerossol polidisperso de NaCl e a unidade experimental era composta de um atomizador, SMPS, Classificador, Neutralizador, dois DMAs e CPC.

DALCIN (2013) projetou e construiu um analisador de mobilidade diferencial de baixo custo para obter a classificação de partículas na corrente de saída. Além da construção do equipamento, também foi apresentado um modelo de distribuição de cargas baseado no proposto por WIEDENSOHLER (1988). Assim, pela teoria da mobilidade elétrica, aplicando uma tensão negativa no eletrodo central, serão contabilizadas na corrente de aerossol monodisperso, para cada tensão, todas as partículas de determinado diâmetro e carga + 1. Na corrente de excesso são contabilizadas as partículas neutras e as com D_p superior ao coletado. Já as partículas negativas ficarão retidas na parede do cilindro externo, devido a repulsão. Este DMA realizava a separação de partículas, obtendo-se uma corrente de aerossol monodisperso. Os resultados mostraram-se satisfatórios para uma corrente de entrada polidispersa de NaCl; além do equipamento ter apresentado um custo inferior a 10% do valor do DMA comercial. O

balanço de cargas mostrou-se representativo quantitativamente para o modelo proposto, embora fossem necessários testes futuros para melhorar a sua precisão.

Analisadores de mobilidade diferenciais (DMAs) são comumente usados para gerar aerossóis monodispersos. Os DMAs comerciais operam à pressão atmosférica e portanto não são projetados para o quase-vácuo. Em certos métodos de síntese de partículas, o uso de um DMA operando em vácuo é um requisito, como por exemplo no processo para a produção de partículas metálicas de alta pureza. Por isso, NANDA; KRUIS (2014) desenvolveram e testaram um radial DMA a vácuo (RDMA) operando em baixas pressões. O desempenho deste RDMA de baixa pressão (LP-RDMA) foi avaliado tendo como referência um nano-DMA comercial. Os resultados mostraram que o LP-RDMA pode ser utilizado para classificar partículas na faixa de 5 a 20 nm operando em baixa pressão (3 kPa).

O carregamento consistente de partículas é fundamental para o correto dimensionamento do DMA e para a classificação das partículas. Isso é possível com a utilização de carregadores bipolares ou neutralizadores. Com o propósito de estudar as cargas dadas as partículas, HE; DHANIYALA (2014) estudaram diferentes neutralizadores com DMAs em série. Foram testados o desempenho de fontes neutralizadoras de ^{85}Kr , ^{210}Po e carregador de raios-X como função da vazão e do tamanho da partícula. Os resultados mostraram que não há dependência significativa da vazão com o carregamento das partículas. Mas com a redução do tamanho da partícula, a dependência de vazão na eficiência de carregamento torna-se mais significativa. Na eficiência de carregamento do neutralizador de ^{85}Kr , observou-se que esta depende da orientação do neutralizador, para uma eficiência maior, o fluxo deve ser introduzido no neutralizador em um sentido oposto ao recomendado.

2.3.3 Princípio de funcionamento do DMA

O DMA consiste de dois eletrodos concêntricos, sendo que a haste interna é mantida à tensão negativa e o cilindro externo é eletricamente aterrado. O aerossol polidisperso adentra o DMA em um fluxo periférico próximo as paredes do tubo externo e o fluxo de ar invólucro (livre de partículas) escoa próximo ao cilindro interno. Devido à necessidade de um fluxo laminar e de distribuição uniforme das partículas, um estreito anel de entrada de aerossol é usado.

Partículas com cargas negativas são repelidas pelo eletrodo central, no tempo em que as carregadas positivamente são atraídas e, suas localizações de coleta são função de suas mobilidades elétricas e das condições de operação do DMA (fluxo e tensão aplicada). Partículas de alta mobilidade elétrica são atraídas próximas a entrada do aerossol, enquanto que partículas de mobilidades menores precipitam mais abaixo da coluna central. Partículas dentro de uma estreita faixa de mobilidades saem do DMA através do fluxo de amostra monodisperso (fenda circular localizada na base do DMA). O aerossol monodisperso do DMA é direcionado para o CPC que mede a concentração numérica das partículas. Ambas as técnicas ótica e elétrica podem ser usadas para detecção e contagem das partículas dependendo do número de concentração esperado e a carga principal das mesmas. Todas as partículas remanescentes e neutras saem do DMA no aerossol de excesso.

Os parágrafos a seguir apresentam os conceitos e métodos fundamentais para a caracterização de classificadores de mobilidade elétrica. Uma discussão sobre as equações que descrevem o movimento de partículas carregadas em campos elétricos é apresentada e a função de transferência de classificação é mostrada. A discussão apresentada na próxima seção está focada em arranjos anulares utilizando como exemplo o DMA e é de fundamental leitura para posterior entendimento.

2.4 Fundamentação Teórica

Esta seção tem como intuito apresentar a fundamentação teórica sobre o funcionamento de um Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA).

2.4.1 Componentes da velocidade da partícula

A operação do DMA depende dos caminhos que as partículas assumem dentro do analisador. É suposto que o movimento da partícula é regido por equação diferencial exata de primeira ordem, facilitando os cálculos por não precisar de integração numérica. As equações diferenciais para a trajetória das partículas dentro do analisador de mobilidade são formuladas em termos de coordenadas cilíndricas r (velocidade radial) e z (velocidade axial), como se segue.

a) Velocidade Axial (\bar{u})

Considerando \bar{u} como sendo a velocidade axial média da partícula (suposta como sendo a mesma do gás), pode-se expressar a vazão volumétrica Q pela Equação (2.20):

$$Q = \bar{u} A \quad (2.20)$$

em que A é a área da seção transversal do DMA (região anular) dada na Equação (2.21).

$$A = A_2 - A_1 = \pi (r_2^2 - r_1^2) \quad (2.21)$$

sendo A_2 a área da seção transversal do cilindro externo; A_1 é a área da seção transversal do cilindro interno; r_2 o raio do cilindro externo e r_1 o raio do cilindro interno, conforme Figura 2.3.

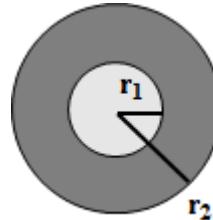


Figura 2.3 - Área útil dentro do DMA.

Substituindo a Equação (2.21) na Equação (2.20), chega-se a seguinte expressão para velocidade axial média do aerossol e da partícula mostrada na Equação (2.22):

$$\bar{u} = \frac{Q}{\pi (r_2^2 - r_1^2)} \quad (2.22)$$

b) Velocidade Radial (v_{te})

Considerando v_{te} como a velocidade radial da partícula, tem-se a Equação (2.23):

$$v_{te} = EZ_p \quad (2.23)$$

sendo E a intensidade do campo elétrico para cilindros concêntricos dado pela Equação (2.24):

$$E = \frac{V}{r \ln(\frac{r_2}{r_1})} \quad (2.24)$$

na qual V é a tensão elétrica aplicada.

A mobilidade elétrica da partícula (Z_p) é representada pela Equação (2.25):

$$Z_p = \frac{\eta e C}{3\pi\mu D_p} \quad (2.25)$$

em que η é o número de cargas; e a carga do elétron = $1,6 \times 10^{-19}$ Coulomb; C é o Fator de Escorregamento de Cunningham (correção da descontinuidade do meio – adimensional), μ a viscosidade do gás (aerossol) e D_p o diâmetro da partícula.

2.4.2 Cálculo do diâmetro das partículas presentes no aerossol monodisperso

Como mostrado na Figura 2.4, o Analisador de Mobilidade Diferencial apresenta quatro vazões, sendo duas de entrada e duas de saída. As vazões de entrada são chamadas de vazão de Aerossol Polidisperso (Q_{poly}), que adentra o DMA próximo à parede interna do cilindro externo, enquanto que a outra, denominada de vazão de Invólucro ou Diluição (Q_{sh}), penetra o analisador ao redor do cilindro interno.

As vazões de saída são denominadas de vazão de Monodisperso (Q_{mono}), ou do aerossol classificado, e vazão de Excesso (Q_{exc}) - corrente constituída pelas partículas não classificadas na fenda de amostragem (ou de classificação).

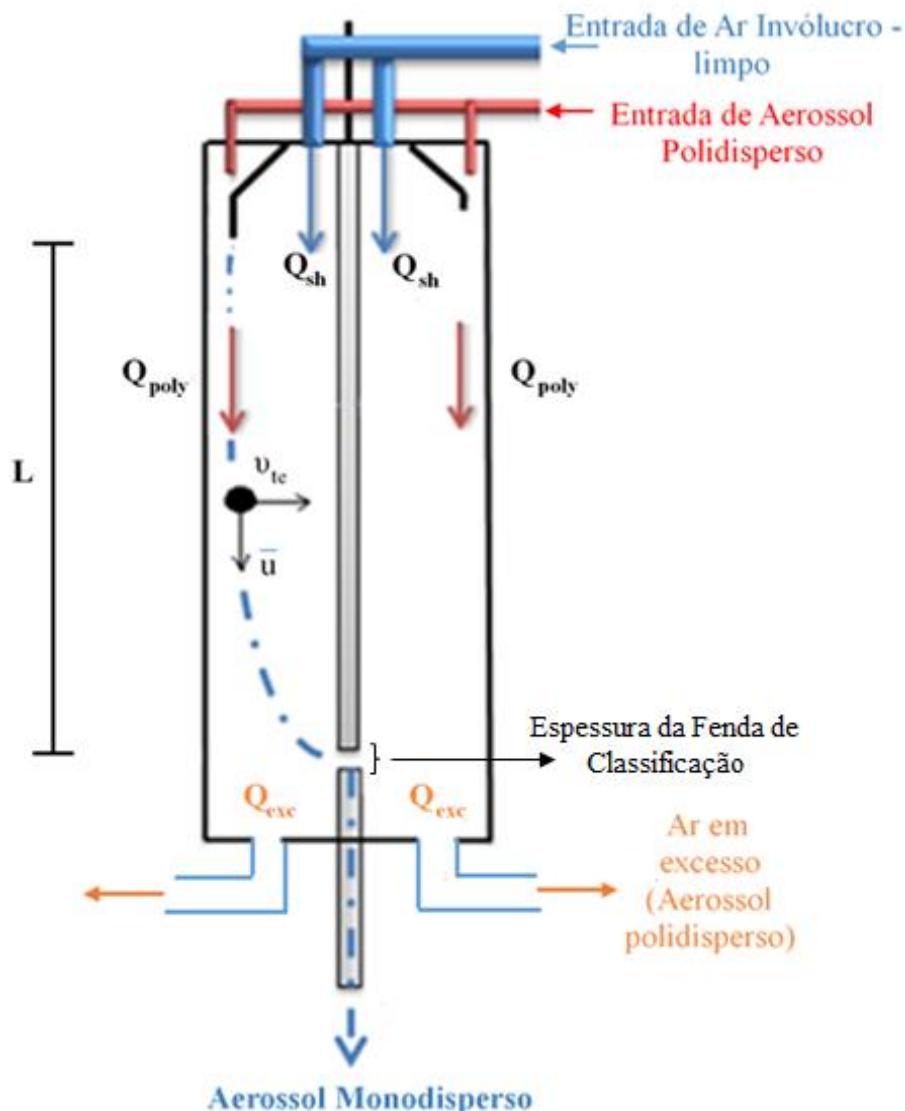


Figura 2.4 - Distribuição de vazões dentro do DMA.

A seguir, serão realizados cálculos para especificar as partículas presentes na corrente monodispersa.

O tempo que a partícula leva para se mover de r_2 para r_1 é dado por t_r e está relacionado com a velocidade radial da partícula (Equação (2.26)):

$$v_{te} = - \frac{d_r}{d_t} \quad (2.26)$$

Substituindo as Equações (2.23) e (2.24) na Equação (2.26) e integrando-a, pode-se explicitar t_r como mostrado na Equação (2.27).

$$t_r = \frac{\ln(\frac{r_2}{r_1})}{v z_p} \frac{1}{2} (r_2^2 - r_1^2) \quad (2.27)$$

Tem-se t_f como sendo o tempo que a partícula leva para percorrer a distância L e dado pela Equação (2.28):

$$t_f = \frac{L}{\bar{u}} \quad (2.28)$$

Substituindo a Equação (2.22) na Equação (2.28), tem-se a Equação (2.29):

$$t_f = \frac{L\pi(r_2^2 - r_1^2)}{Q} \quad (2.29)$$

O tempo que uma partícula presente no aerossol monodisperso leva para percorrer de r_2 até r_1 deve ser o mesmo que ela gasta para percorrer o comprimento L , ou seja, $t_r = t_f$, sendo este o tempo que ela demora para atingir o local exato da fenda de classificação.

Igualando-se as Equações (2.27) e (2.29), chega-se à expressão simplificada dada pela Equação (2.30):

$$Z_p = \frac{Q \ln(\frac{r_2}{r_1})}{2VL\pi} \quad (2.30)$$

Da Equação (2.30), nota-se que a mobilidade elétrica da partícula (Z_p) é função da tensão aplicada (V).

De acordo com a Equação (2.25), cada partícula com diâmetro D_p possui uma mobilidade elétrica Z_p como função da tensão aplicada (V). Assim, igualando-se as Equações (2.25) e (2.30), obtém-se a seguinte expressão (Equação (2.31)) para o diâmetro da partícula:

$$D_p = \frac{2\eta e CLV}{3Q\mu \ln(\frac{r_2}{r_1})} \quad (2.31)$$

em que μ a viscosidade do ar ($1,83 \cdot 10^{-5}$ kg.m $^{-1}$.s $^{-1}$). Deve-se ressaltar que o Fator de Escorregamento de Cunningham (C) é função de D_p , o que requer um procedimento iterativo para o cálculo de D_p .

Sendo Q a vazão total, pode-se considerá-la como a média aritmética entre as vazões de diluição (de invólucro) e de excesso, ou seja:

$$Q = \frac{Q_{sh} + Q_{exc}}{2} \quad (2.32)$$

Substituindo a Equação (2.32) na Equação (2.30), tem-se:

$$Z_p^* = \frac{(Q_{sh} + Q_{exc}) \ln(\frac{r_2}{r_1})}{4VL\pi} \quad (2.33)$$

em que Z_p^* denota o valor mais provável de Z_p , sendo representado na Figura 2.5.

Sabe-se que apenas as partículas de aerossóis cuja mobilidade elétrica encontra-se dentro de um determinado intervalo estreito chegará a fenda de classificação e sairá no fluxo monodisperso. Este intervalo pode ser alterado ajustando-se as condições de funcionamento do DMA. A seguir, será definido este intervalo mais precisamente, dado o conceito de função de transferência, Ω .

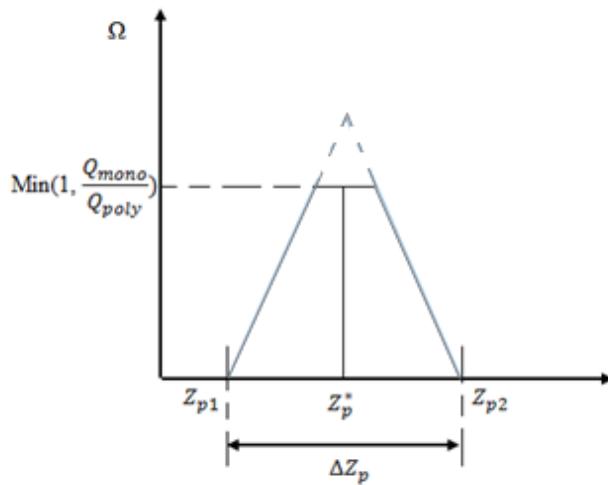


Figura 2.5 –Função de Transferência do Analisador de Mobilidade (Ω).

De acordo com Biskos (2004), tendo como hipótese que as partículas na corrente de saída (Q_{mono}) são perfeitamente monodispersas, a Função de Transferência da Partícula (Ω) representa a probabilidade de uma partícula de um dado Z_p atravessar o classificador de partículas, tendo Z_p^* como o centro da função de transferência. A Figura 2.5 é uma representação esquemática da função de transferência para um simples arranjo de classificação, em que partículas são introduzidas através de uma entrada de aerossol e são coletadas na fenda de classificação. É evidente que partículas com mobilidades elétricas maiores e menores do que a do ponto central são coletadas antes (ficando no eletrodo central) e depois (saindo na vazão de excesso) do orifício de classificação, respectivamente. Apenas partículas dentro de uma faixa de mobilidade, próxima à mobilidade da partícula no ponto central, serão coletadas no aerossol monodisperso, resultando em uma forma triangular da função transferência.

Segundo KNUTSON; WHITBY (1975), tem-se a largura da banda de mobilidade (ΔZ_p) igual à Equação (2.34):

$$\Delta Z_p = \frac{(Q_{poly} + Q_{mono})}{4\pi VL} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad (2.34)$$

Dividindo a Equação (2.34) pela Equação (2.33), chega-se à Equação (2.35):

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*} = \frac{(Q_{poly} + Q_{mono})}{(Q_{sh} + Q_{exc})} \quad (2.35)$$

A Equação (2.35) evidencia que a metade da largura da banda de mobilidade é controlada pelas vazões no interior do DMA. Ainda de acordo com KNUTSON; WHITBY (1975), para uso normal, as vazões são selecionadas tais que $\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*} \approx 0,1$, ou seja, se for adotado $(Q_{poly} + Q_{mono})$ igual a 1 L/min, tem-se que trabalhar com $(Q_{sh} + Q_{exc})$ em 10 L/min.

Dado $Q = Q_{sh}$, fazendo-se a substituição na Equação (2.31), chega-se a Equação (2.36):

$$D_p = \frac{2\eta e LV}{3Q_{sh}\mu \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} C \quad (2.36)$$

Para Z_{p1} definido como limite inferior da banda de mobilidades tem-se a Equação (2.37):

$$Z_{p1} = Z_p^* - \frac{\Delta Z_p}{2} = Z_p^* - \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{poly} + Q_{mono}}{Q_{sh} + Q_{exc}} \right) Z_p^* \quad (2.37)$$

Admitindo $Q_{poly} = Q_{mono}$ e $Q_{sh} = Q_{exc}$, pode-se escrever a Equação (2.37) de maneira simplificada, dada pela Equação (2.38):

$$Z_{p1} = Z_p^* - \frac{\Delta Z_p}{2} = Z_p^* \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}} \right) \quad (2.38)$$

Analogamente para Z_{p2} (limite superior da banda de mobilidades), tem-se:

$$Z_{p2} = Z_p^* + \frac{\Delta Z_p}{2} = Z_p^* \left(1 + \frac{1}{2} \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}} \right) \quad (2.39)$$

Substituindo a Equação (2.25) nas Equações (2.38) e (2.39), rearranjando e observando o subscrito 1 para os limites inferiores e o subscrito 2 para os limites superiores, obtém-se, respectivamente, as Equações (2.40) e (2.41):

$$D_{p1} = D_p^* \frac{C_1}{C^*} \frac{1}{(1 + \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}})} \quad (2.40)$$

$$D_{p2} = D_p^* \frac{C_2}{C^*} \frac{1}{(1 - \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}})} \quad (2.41)$$

em que D_p^* e C^* são os valores do diâmetro da partícula e Fator de Escorregamento de Cunningham centrais, respectivamente.

Após a apresentação dos conceitos fundamentais que caracterizam nanopartículas, de se descrever o funcionamento do Analisador de Mobilidade Elétrica (DMA) e de se expor os trabalhos mais relevantes sobre este assunto; assim como, a fundamentação teórica do trabalho, serão abordados na próxima seção, os equipamentos utilizados para a construção da unidade experimental de separação de nanopartículas, do mesmo modo que serão descritos os métodos utilizados para obtenção dos resultados experimentais.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos as instalações e os métodos experimentais usados para a separação de nanopartículas e obtenção de um aerossol monodisperso. Para esta descrição, o capítulo será dividido em duas seções: 1 - Unidade Experimental, em que será apresentada os equipamentos utilizados neste projeto, bem como uma descrição sucinta de cada um deles; 2 - Procedimento Experimental, nesta seção serão descritos os métodos empregados para coleta de dados no DMA projetado na FEQUI/UFU e no SMPS do DEQ/UFSCar.

Unidade Experimental

Com o intuito de verificar a eficiência do classificador de partículas, utilizou-se a unidade experimental representada na Figura 3.1.

Esta unidade foi constituída das seguintes entradas já mencionadas anteriormente:

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

Na Figura 3.1 estão representados os equipamentos utilizados, sendo:

- 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.

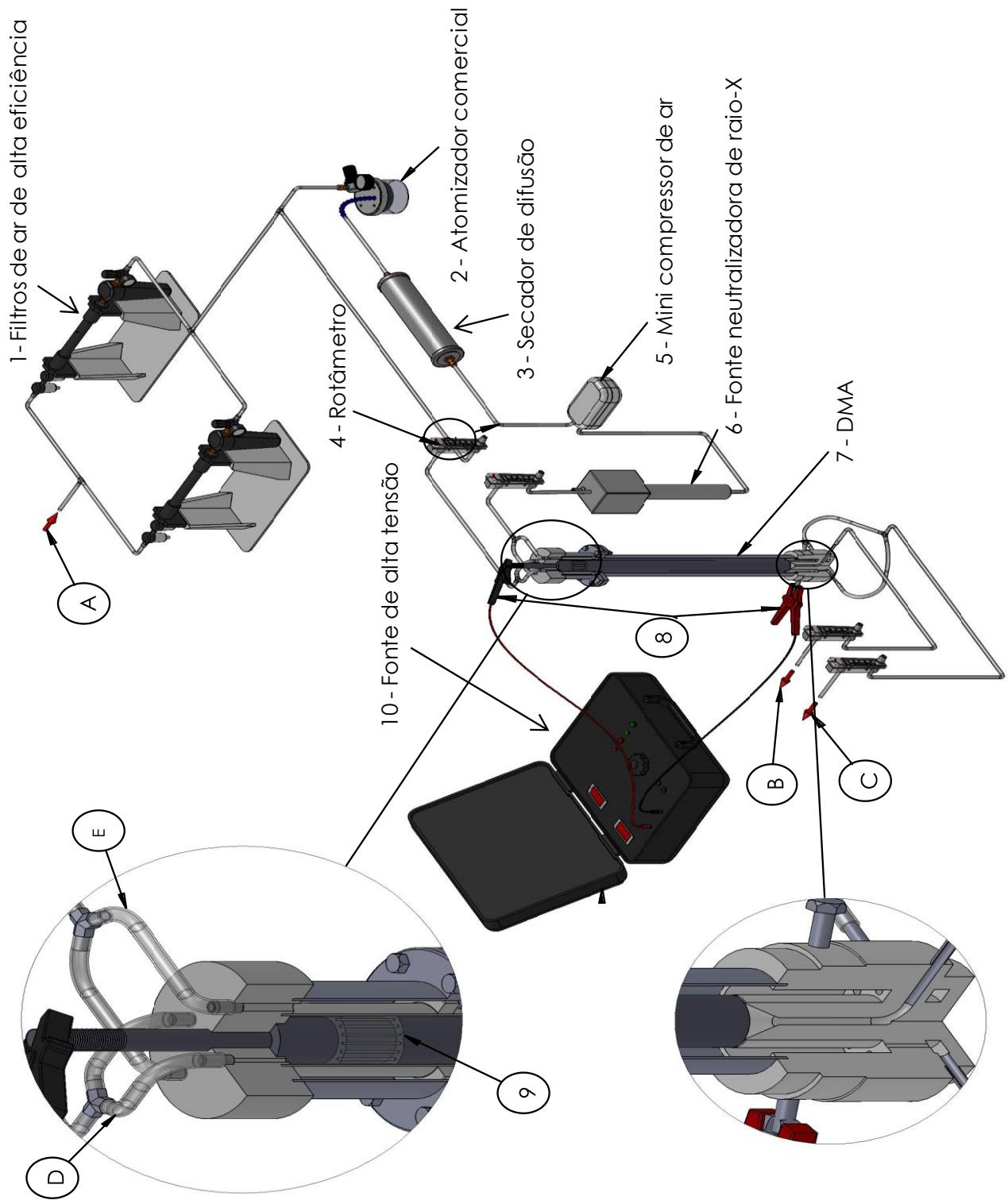


Figura 3.1 – Unidade experimental de classificação de nanopartículas (DALCIN, 2013).

A seguir será apresentado sucintamente alguns dos equipamentos constituintes da unidade experimental utilizada nesta dissertação.

3.1 Compressor de ar

O compressor de ar foi utilizado para a diluição das partículas nanométricas dos testes experimentais e a pressão estabelecida para o seu funcionamento foi de aproximadamente 860 kPa. Este foi conectado à uma válvula reguladora de pressão e a um filtro processador de ar, sendo necessários para a regulagem da pressão utilizada e retenção das impurezas e óleo provenientes do compressor de ar, respectivamente.

3.2 Filtros de purificação de ar

Para uma alta purificação de ar, foi utilizado dois filtros TSI modelo 3074B conectados à válvula reguladora de pressão ligada ao compressor. O ar proveniente destes filtros foi fornecido ao atomizador comercial e ao DMA (como ilustrado na Figura 3.1); assim, o objetivo era filtrar, secar e regular a pressão do ar na linha de ar comprimido.

O sistema era composto por um conjunto de três filtros e uma membrana, sendo que o pré-filtro prevenia partículas muito grandes e gotas de água de entrar no sistema, e apresentava uma eficiência de 99,85% para partículas de 0,1 μm . O filtro coalescente impedia que partículas, água e gotas de óleo entrassem no dispositivo de filtração, com uma eficiência maior que o primeiro filtro (99,99995% para partículas de 0,1 μm). Já o terceiro filtro era composto por pellets de carbono ativado responsável por absorver quaisquer vapores de óleo remanescentes, fornecendo um último estágio de filtração com uma eficiência de 99,99995% para partículas de 0,1 μm . O secador de membrana estava disposto após o segundo filtro e tinha por finalidade remover vapor de água da corrente gasosa através de feixes de membrana de fibra oca. Com este sistema de filtração, foi possível garantir uma corrente gasosa com um mínimo de partículas não desejadas adentrando o DMA.

3.3 Atomizador Comercial

O atomizador de jato único comercial da TSI modelo 9302, mostrado na Figura 3.2, foi utilizado para a geração de aerossol polidisperso uniforme. Este foi conectado à saída dos filtros de purificação e o seu reservatório foi preenchido com 80 mL da solução a ser atomizada.



Figura 3.2 - Gerador Atomizador TSI, modelo 9302.

A taxa de saída do aerossol é função da pressão ajustada no manômetro acoplado ao atomizador, podendo ser ajustada de 34,5 a 379 kPa. Na Tabela 3.1 é mostrada essa relação entre pressão, indicada no manômetro, e a taxa de saída de aerossol.

Tabela 3.1 - Relação entre pressão de entrada e taxa de saída de aerossol.

Pressão (kPa)	Saída de Aerossol (L/min)
34,5	2,4
68,9	3,7
103	4,7
138	5,7
172	6,6
241	8,3
310	10,2
379	12,0

A pressão é controlada por uma válvula localizada perpendicularmente ao manômetro. A pressão máxima de operação é de 379 kPa, ou seja, a vazão máxima de aerossol permitida é equivalente a, aproximadamente, 12 L/min. Tal equipamento é capaz de gerar partículas menores que 0,5 milímetros de diâmetro.

3.4 Secador de difusão

O secador de difusão utilizado tinha por finalidade remover o excesso de umidade presente no fluxo do aerossol proveniente do atomizador, sendo composto por 2 cilindros concêntricos com o espaçamento entre eles preenchido por sílica-gel.

3.5 Medidores de Vazão

Rotâmetros da marca Dwyer foram usados para o ajuste das vazões de escoamento do gás. Utilizou-se 4 rotâmetros para medir as vazões de entrada e saída do DMA: 2 foram usados para medir a vazão de entrada do aerossol polidisperso e a vazão de saída do aerossol monodisperso, por isso a escala destes aparelhos variava de 0 a 5 L/min. Os outros 2 foram usados para medir a vazão de ar de diluição e a vazão do ar de excesso, o que requeria uma escala maior, que variava de 0 a 10 L/min. Procurou-se trabalhar com essas escalas devido as vazões serem selecionadas de acordo com $\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*} \approx 0,1$.

3.6 Outros equipamentos utilizados

Foram utilizados também um Neutralizador de Aerossol Modelo 3087 da TSI com a finalidade de produzir íons de ar positivos e negativos; para se estabelecer uma tensão variável no DMA foi usada uma Fonte de Alta Tensão Hipot modelo HY 10kV - 5 mA, 60 W, corrente contínua (CC), da Instrutemp.

Com a finalidade de promover um incremento na vazão e pressão de entrada do aerossol no DMA, um mini compressor de ar da marca Regent 8500 (110 V/6W) dotado de 3 ajustes de intensidade foi utilizado; uma balança analítica, marca Shimadzu modelo AY220 com precisão de quatro casas após a vírgula, foi usada com o objetivo de realizar a pesagem do material particulado.

Além de um sistema de purificação de água Direct-Q 5 da Millipore no qual fornecia água com um elevado grau de pureza para não influenciar na contagem das partículas e um medidor de espessura digital da marca Pantec com a finalidade de medir a espessura da fenda de classificação de partículas do DMA.

3.7 Contador de partículas

Com necessidade de se obter a concentração de partículas tanto na entrada como na saída do DMA, utilizou-se um Contador de Partículas por Condensação (CPC) Modelo 3007 da TSI, ilustrado na Figura 3.3. A faixa de concentração abrangida por este equipamento é de 0 a 1.10^5 partículas cm^{-3} , e a faixa de tamanho de partícula varia de 0,01 a 1 μm .

O equipamento possui um *software* que permite a coleta de dados simultânea, estabelecendo-se previamente o tempo de amostragem e o intervalo entre as medidas. O sistema gera automaticamente a média, o limite inferior e superior das medidas e ainda o desvio padrão, permitindo que os dados sejam os mais reais possíveis, eliminando qualquer tipo de leitura tendenciosa.



Figura 3. 3 - Contador de Partículas por Condensação.

3.8 Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA)

A Figura 3.4 mostra o Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA) projetado e construído na FEQUI/UFU. Este equipamento foi utilizado nesta dissertação de mestrado com a finalidade de separar nanopartículas polidispersas produzindo uma corrente de saída monodispersa, sendo isto possível por conta da capacidade das partículas do aerossol de serem atraídas de acordo com suas mobilidades elétricas.

O Analisador de Mobilidade Elétrica era formado por 4 partes: eletrodo central, cabeçote, corpo do DMA e a base do equipamento, sendo todas as partes cilindros de aço inoxidável concêntricos. O cilindro interno, também chamado de eletrodo central (representado na seção C-C da Figura 3.5), é maciço e apresenta diâmetro de 22 mm. O cilindro externo, ou corpo do DMA, possui diâmetro de 47,3 mm e comprimento de 393,7 mm; e o cabeçote

(cilindro do topo) apresenta diâmetro externo de 63,5 mm. Estes dois últimos cilindros possuíam parede de espessura de 1,52 mm. O DMA utilizado neste estudo apresentava uma altura total de 60 cm.

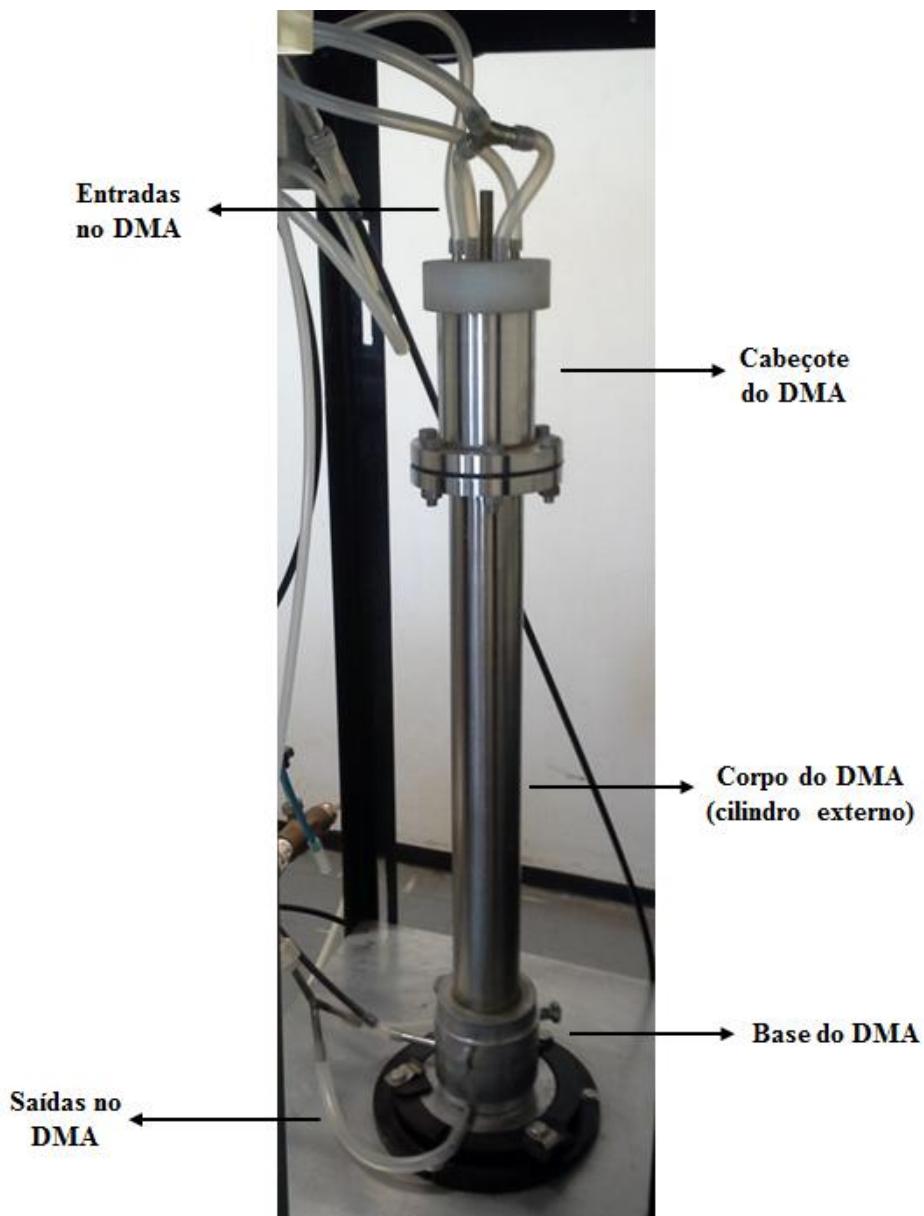


Figura 3.4 - Analisador de Mobilidade Diferencial.

Conforme explicado na subseção 2.4.2, na parte superior do DMA tem-se quatro entradas de corrente de ar, sendo duas entradas de ar de diluição (invólucro) próximo as paredes do eletrodo central e, duas entradas de aerossol polidisperso rente à parede do corpo do DMA.

Como ilustrado na Figura 3.5, o topo e a base do equipamento são feitos de tecnil, devido ao fato deste material possuir características desejáveis de resistência, isolamento e usinagem.

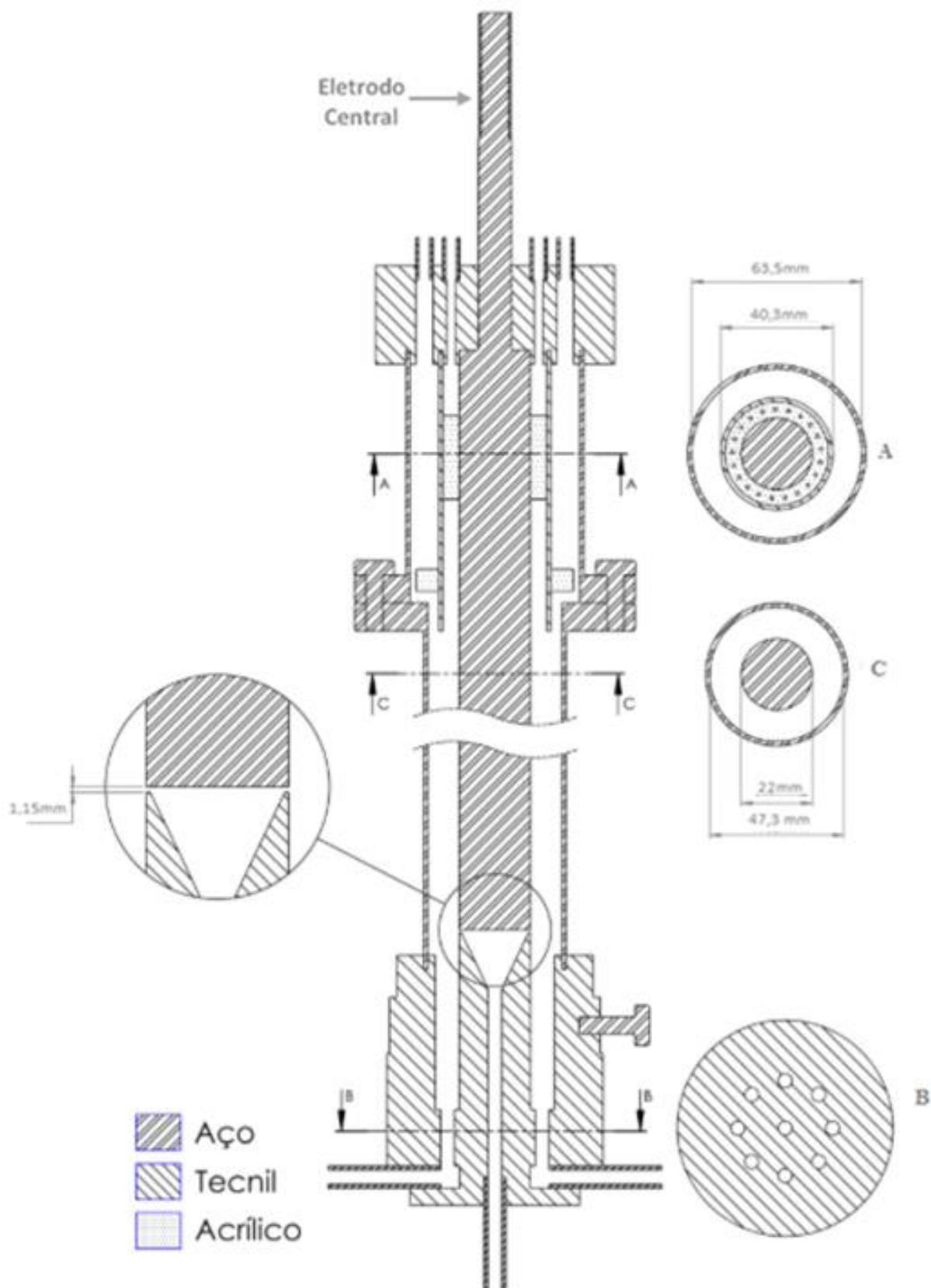


Figura 3.5 - Analisador de Mobilidade Elétrica – DMA.

O eletrodo interno foi fixado ao cabeçote do DMA de maneira que ficava suspenso e separado da base de tecnil por apenas, aproximadamente, 1,15 mm. Este espaçamento foi chamado de fenda de classificação de partículas, sendo que na base do DMA havia um orifício central por onde saía o aerossol monodisperso. A saída do ar de excesso ocorria pela passagem do mesmo por oito orifícios dispostos igualmente de forma circular.

Procedimento Experimental

3.9 Medição da Espessura da Fenda de Classificação do DMA

Antes do fechamento final do DMA e de colocá-lo em funcionamento, havia a necessidade de se garantir que a distância entre o eletrodo central e a base do DMA tivesse um espaçamento de aproximadamente 1 mm. Devido à geometria complexa do DMA, a espessura da sua fenda de classificação foi medida com um pequeno pedaço de massa para Calafetar protegido por um filme plástico de modo que a massa não ficasse aderida ao equipamento. Após colocar a massa no fundo do eletrodo e fechar o equipamento de modo a comprimí-la até que adquirisse a espessura da fenda, abriu-se novamente o equipamento, retirou-se o filme plástico contendo a massa para Calafetar e realizou-se a medida da mesma com um medidor de espessura digital, do fabricante Pantec.

3.10 Preparação das Concentrações de NaCl

Primeiramente, foram preparadas soluções de NaCl para serem usadas na geração de partículas nanométricas. O material particulado usado como reagente analítico foi o cloreto de sódio (NaCl), da marca Proquimios, cuja densidade era equivalente a 2,165 g/cm³.

Utilizando-se uma balança analítica, pesou-se em um béquer pequeno a massa de NaCl utilizada, procurando ter a maior precisão possível e, em um balão volumétrico de 1000 mL, mediu-se o volume de solvente. Ambos reagentes foram transferidos para um béquer maior e realizou-se a homogeneização com o auxílio de um agitador magnético.

Soluções aquosas de Cloreto de Sódio foram preparadas nas concentrações de 0,1; 0,5; 1; 2 e 3 g/L, utilizando-se água ultrapura como solvente. As concentrações usadas não foram maiores que 3 g/L em virtude da formação de aglomerados e da possível corrosão que o sal, em elevadas concentrações, poderia ocasionar nos equipamentos e tubulações. Como devia-se

evitar ao máximo impurezas ou contaminantes na solução, fez-se necessária a utilização de água com um elevado grau de pureza para evitar uma contagem equivocada de partículas.

3.11 Procedimento experimental utilizado para a coleta de dados

Como o Analisador de Mobilidade Elétrica (DMA) projetado e construído na FEQUI/UFU encontrava-se pronto, era necessário o desenvolvimento de testes experimentais que pudessem garantir o seu pleno funcionamento; para tal, realizaram-se testes que garantissem a geração de aerossóis monodispersos.

Testes preliminares foram realizados para a definição dos parâmetros e das condições de operação para um bom funcionamento do DMA, não sendo necessários ajustes na geometria do equipamento, pois o mesmo estava classificando as nanopartículas.

Os procedimentos de funcionamento da unidade experimental para a realização destes testes resultaram na simulação de uma “contaminação” de partículas nanométricas e polidispersas de NaCl. Desta forma, a geração de nanopartículas foi realizada a partir de uma solução de sal, preparada nas concentrações informadas anteriormente.

Os testes iniciavam-se com a purgação do compressor para a retirada de excesso de água com a finalidade de minimizar a umidade do ar e aumentar a vida útil dos filtros de purificação da corrente gasosa e do secador de difusão com sílica em gel. Em seguida, acionava-se a chave do compressor que direcionava ar para o filtro processador e válvula reguladora de pressão.

O ar era direcionado da válvula reguladora de pressão para os purificadores de ar através de mangueiras. Estes filtros (ou purificadores) proporcionavam a pureza do ar, minimizando assim a contaminação por partículas indesejadas. Os filtros foram interligados ao atomizador comercial (gerador de nanopartículas) de jato único que continha um reservatório que era preenchido com a solução de NaCl (≈ 80 mL). A pressão do ar na entrada do gerador era ajustada em aproximadamente 103 kPa (equivalente a 4,7 L/min), garantindo assim a atomização do líquido.

Como se percebeu a necessidade de retirada maior de umidade da linha principal, ou seja, havia um excesso de solução (gotas maiores) entrando no DMA; acoplou-se então, ao bico atomizador do gerador de partículas, uma mangueira ligada a um kitassato contendo sílica em gel. As partículas geradas seguiam o fluxo principal de ar, passando por um secador de difusão.

Em seguida, as partículas adentravam uma fonte de raio X com o objetivo de serem neutralizadas, assim o aerossol neutralizado seguia para o Analisador de Mobilidade Elétrica. O DMA estava conectado a uma fonte de alta tensão em que aplicava-se voltagens de 0 –

4000V, sendo que na faixa de 0 – 100V variava-se a voltagem de 10 em 10V para o conhecimento da classificação das partículas menores; de 100 - 500V, usou-se intervalos de 20V; 500 – 1000V, os intervalos usados foram de 100V; entre 1000-2000 V, intervalos de 200 V e na faixa de tensão de 2000-4000 V, os intervalos eram de 500 V, totalizando 45 valores de tensão aplicada. As leituras de vazão de entrada, monodisperso e de excesso foram feitas em intervalos de 1 ou 3 min durante 10 ou 30 s (como explicado nas próximas seções) utilizando-se o contador de partículas – CPC. Os experimentos foram realizados três vezes para se garantir a precisão dos resultados e vale ressaltar que após a realização de cada experimento, foi feita a limpeza interna do DMA utilizando ar puro.

3.12 Análise da estabilidade da geração de partículas no atomizador comercial e estudo da dependência da concentração de nanopartículas no aerossol de entrada

Para avaliar a estabilidade na geração de aerossóis, ou seja, do comportamento da geração do atomizador comercial, foram coletadas durante 30 s, a cada 3 min, as concentrações de partículas na entrada do DMA para cada concentração de NaCl usada, totalizando 1 h de coleta para cada solução. Foram feitas triplicatas para cada concentração de NaCl e usado um volume de solução no atomizador de 80 mL para cada ensaio. A razão $Q_{poly} = Q_{sh}$ utilizada no DMA foi de 0,6/6 e a pressão no atomizador foi fixada em 103 kPa, mantidas nesses valores em todos os testes realizados.

Com os dados coletados para a concentração de partículas na entrada do atomizador em função do tempo de coleta, foi possível avaliar a relação da concentração de partículas na entrada do DMA com a concentração da solução de NaCl usada no atomizador comercial.

3.13 Análise dos dados obtidos no SMPS (DEQ/UFSCar) e no DMA (FEQUI/UFU)

Para avaliar o desempenho do DMA, foram coletadas durante 10 s, a cada 1 min, as concentrações de partículas no aerossol monodisperso e de excesso do DMA para as concentrações de NaCl de 0,1; 0,5 e 1 g/L (o mesmo procedimento foi realizado com os testes preliminares nas concentrações de 0,1; 0,5; 1; 2 e 3 g/L). Os experimentos foram realizados em tréplicas, o volume de solução no atomizador foi mantido constante, assim como a razão $Q_{poly}=Q_{sh}$ e a pressão no atomizador, variando-se a tensão de 0 a 4000 V.

A fim de comparar os resultados obtidos no DMA construído na FEQUI/UFU com o modelo de distribuição de cargas proposto, foi necessária a realização de experimentos

utilizando o SMPS do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Com os valores obtidos da concentração de partículas na entrada do SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) e com o modelo proposto, foi possível encontrar os valores para a concentração de aerossol monodisperso e de excesso.

O SMPS utilizado para levantamento de concentração de partículas em função do diâmetro na faixa nanométrica, tratava-se de um analisador de mobilidade elétrica modelo 3936, que consistia de um Classificador Eletrostático (modelo 3080) acoplado a um Analisador de Mobilidade Diferencial - LDMA (modelo 3081) e um Contador de Partículas Ultrafinas - CPC (modelo 3776). O equipamento possuía também um Impactador Inercial (Modelo 1035900), como apresentado na Figura 3.6.

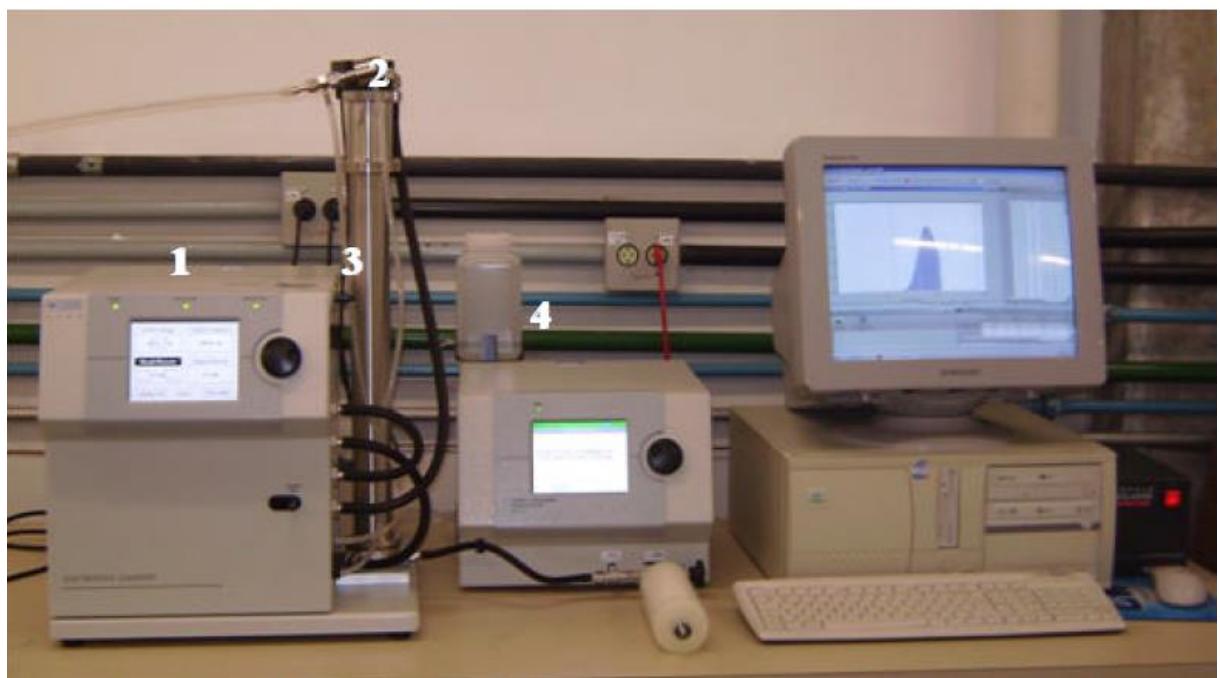


Figura 3.6 - Equipamento SMPS do DEQ/UFSCar é constituído por: (1) Classificador Eletrostático; (2) Impactador Inercial; (3) Long-DMA e (4) Contador de Partículas.

Com o Long-DMA, foi possível classificar partículas na faixa de 9 a 469 nm, tendo o atomizador comercial (citado anteriormente) como gerador de nanopartículas e utilizando as seguintes configurações:

- Pressão no atomizador: 100 kPa;
- Vazão de aerossol amostrado (entrada) no SMPS (Flow Rate): 3,62 L/min - (*Scale Division* = 32);
- Densidade da partícula (NaCl): 2,165 g/cm³;

- Vazão de ar de diluição que é recirculada no interior do DMA (*Sheath Flow*): 6,0 L/min;
- Vazão de Aerossol Amostrado (*Aerosol Flow*): 0,60 L/min;
- Tempo de *scan up*: 120 s (refere-se ao tempo em que as partículas são classificadas em função da voltagem no DMA);
- Tempo de *retrace*: 15 s. Segundo AMARAL (2010), durante o tempo de escaneamento, a voltagem no DMA aumenta exponencialmente de forma a selecionar as faixas de tamanhos das partículas que serão medidas, em termos de concentração, sendo que quanto maior essa voltagem maior o diâmetro das partículas classificadas. O *retrace* é o período requerido para que a voltagem retorne ao seu valor inicial, possibilitando, então, o início de um novo escaneamento;
- Tamanho do Impactador: 0,0457 cm.

A seleção correta dos parâmetros citados é fundamental para o desempenho adequado do SMPS ao analisar o aerossol e possibilita uma medida certa das características deste.

Para a realização dos testes no DEQ/UFSCAR, foram levados 300 mL de cada solução preparada, nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1 g/L de NaCl. Os experimentos realizados consistiram em colocar 80 mL de cada solução no atomizador levado da FEQUI/UFU e programar o SMPS para a coleta de dados, que foram realizadas em tréplicas para cada concentração de NaCl usada.

Com a apresentação da unidade experimental e a exposição dos procedimentos utilizados para coleta de resultados, é possível apresentar os resultados obtidos quando se colocou a unidade em funcionamento. Estes resultados, bem como todos os cálculos realizados para o projeto do DMA (FEQUI / UFU) e o modelo proposto serão abordados no capítulo a seguir.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste capítulo é apresentar os resultados experimentais e o modelo proposto para descrever os dados encontrados utilizando-se o DMA. Com este intuito e para melhor entendimento do projeto DMA (FEQUI / UFU), serão apresentadas as variáveis significativas, assim como os valores utilizados para cada uma delas e as hipóteses adotadas no trabalho. Além de se testar o modelo proposto baseado na análise do balanço de distribuição de cargas e de se analisar os dados obtidos no SMPS (DEQ/UFSCar) e no DMA (FEQUI/UFU).

4.1 Projeto DMA

Para se projetar o DMA da FEQUI/UFU foi necessário primeiramente uma simulação do seu comportamento; para tal, fez-se tratamento estatístico para descobrir as variáveis significativas que influenciariam nos cálculos, sendo estas:

- as 4 vazões mássicas: ar de invólucro, polidisperso, monodisperso e excesso;
- o comprimento (L);
- os diâmetros do cilindro externo e interno: r_2 e r_1 , respectivamente.

Assim, fixou-se os seguintes valores para estas 7 variáveis:

- $Q_{sh} = Q_{exc} = 6 \text{ L/min};$
- $Q_{poly} = Q_{mono} = 0,6 \text{ L/min};$
- $L = 43,6 \text{ cm};$
- $r_1 = 1,1 \text{ cm}$ e $r_2 = 2,365 \text{ cm}.$

Foi necessário encontrar a relação entre tensão e diâmetro de partícula. No cálculo do projeto, simulou-se tensões variando de 20 a 10000 V e para cada valor de tensão foram calculados:

- D_p^* (Diâmetro da Partícula central) em $\mu\text{m};$
- C^* (Fator de Escorregamento de Cunningham central);
- D_{p1} e D_{p2} (pelas Equações 2.40 e 2.41, respectivamente);
- C_1 e C_2 (encontrado pela Equação 2.6, em que $\lambda=0,067\mu\text{m}$).

Hipóteses adotadas para a realização do projeto:

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

- 2) Todas as partículas positivas menores que D_p^* (monodisperso) são coletadas no eletrodo central;
- 3) Todas as partículas com carga $n=+1$ e iguais a D_p^* são separadas na corrente de partículas monodispersas;
- 4) Todas as partículas com carga $n=+1$ maiores que D_p^* (monodisperso) vão para a corrente de excesso;
- 5) Não há perdas de massa por vazamento;
- 6) Não há desprendimento de partículas (rugosidade do tubo $\gg D_p$).

Como D_p é função de C e vice-versa, foi necessário um procedimento iterativo para encontrar os valores de interesse; assim, considerou-se primeiramente $C=1$ (“chute” inicial), sendo necessárias 300 iterações para obter-se um erro inferior a 10^{-6} . Os resultados dos diâmetros calculados em função da tensão aplicada, bem como as outras variáveis calculadas, são mostrados na Figura 4.1 e Tabela 4.1 a seguir.

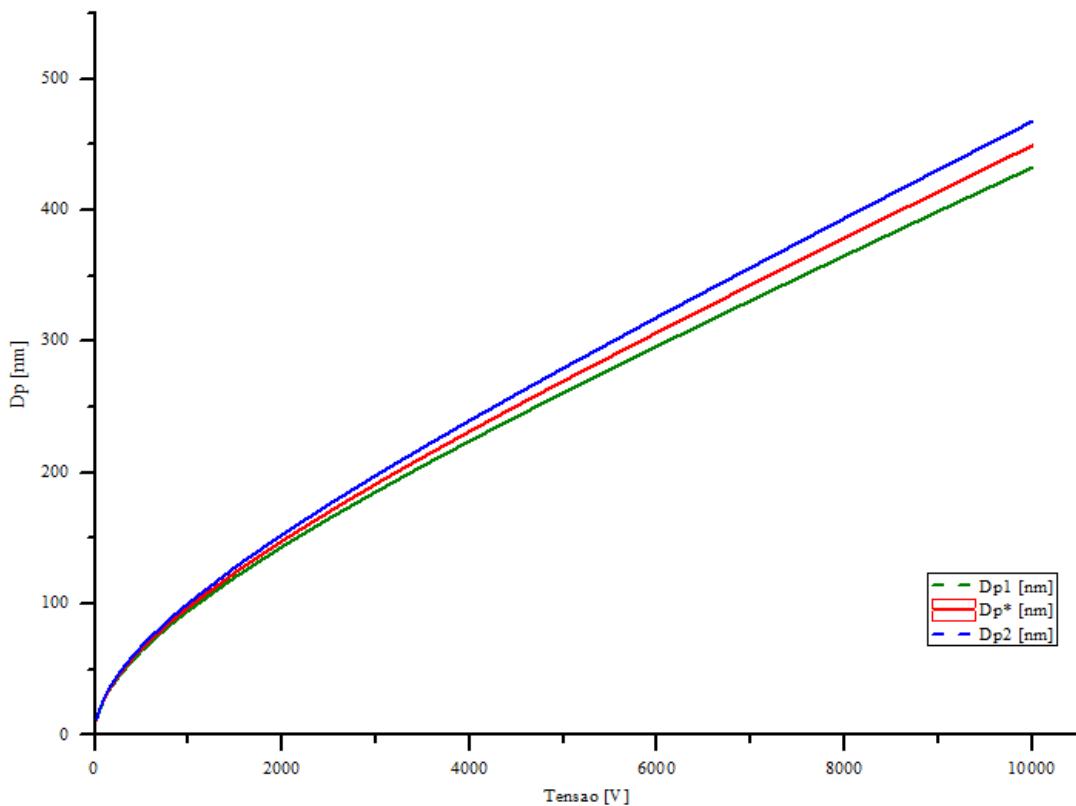


Figura 4.1 – Diâmetro da partícula variando com a Tensão aplicada ao DMA.

A Figura 4.1 mostrou a relação entre D_p e a tensão aplicada ao sistema. Pode-se notar que quanto maior a tensão utilizada, maior será a diferença entre os limites inferior e superior,

ou seja, maior será a largura da banda de mobilidade. Logo, maior será ΔD_p^* e a diferença entre os diâmetros coletados no aerossol monodisperso será maior.

Nesta dissertação, trabalhou-se com tensões até 4000 V, pois não se tinha interesse em coletar partículas maiores que 300 nm e também porque ΔD_p^* apresentava um valor pequeno, aumentando consideravelmente para tensões maiores que 4000 V.

Na Tabela 4.1 são mostrados os valores obtidos após a realização de 300 iterações (valores teóricos).

Tabela 4.1 – Resultados obtidos após as iterações.

Tensão [V]	D_{p1} [nm]	D_p^* [nm]	D_{p2} [nm]	C_1 [-]	C^* [-]	C_2 [-]
20	11,5	11,8	12,1	19,2	18,7	18,3
50	18,4	18,9	19,4	12,3	12,0	11,7
100	26,4	27,1	27,8	8,8	8,6	8,4
150	32,7	33,5	34,4	7,2	7,1	6,9
200	38,0	39,0	40,1	6,3	6,2	6,0
250	42,8	44,0	45,2	5,7	5,6	5,4
300	47,3	48,5	49,9	5,2	5,1	5,0
350	51,4	52,8	54,2	4,9	4,8	4,7
400	55,2	56,7	58,4	4,6	4,5	4,4
450	58,9	60,5	62,3	4,4	4,3	4,2
500	62,4	64,2	66,0	4,2	4,1	4,0
600	69,1	71,0	73,1	3,8	3,8	3,7
700	75,3	77,4	79,7	3,6	3,5	3,4
800	81,2	83,5	86,0	3,4	3,3	3,2
900	86,9	89,3	92,0	3,2	3,1	3,1
1000	92,3	94,9	97,8	3,1	3,0	2,9
1500	117,0	120,5	124,2	2,6	2,5	2,5
2000	139,2	143,4	148,1	2,3	2,3	2,2
2500	159,8	164,8	170,3	2,1	2,1	2,1
3000	165,8	171,0	176,7	2,1	2,0	2,0
3500	198,2	204,7	211,7	1,9	1,9	1,8
4000	216,5	223,6	231,5	1,8	1,8	1,7
4500	234,2	242,1	250,7	1,7	1,7	1,7
5000	251,7	260,3	269,7	1,7	1,7	1,6
5500	268,8	278,1	288,3	1,6	1,6	1,6
6000	285,7	295,7	306,7	1,6	1,6	1,5
7000	318,9	330,3	342,9	1,5	1,5	1,5
8000	351,5	364,4	378,6	1,5	1,4	1,4
9000	383,7	398,1	413,9	1,4	1,4	1,4
10000	415,6	431,4	448,9	1,4	1,4	1,4

ΔD_p^* é encontrado pela subtração entre D_{p2} e D_{p1} . Dividindo ΔD_p^* por D_p^* e expressando o valor em porcentagem por D_p^* é possível indicar o quanto o aerossol se tornou mais polidisperso, como indicado na Figura 4.2, ou seja, quanto maior for D_p^* da partícula coletada, maior será a porcentagem encontrada, logo maior será a largura da banda de coleta. Vale ressaltar que cada ponto do gráfico corresponde a uma distribuição de partículas monodispersas, conforme indica o destaque da Figura 4.2.

Pelo exemplo mostrado na Figura 4.2, pode-se interpretar que quando aplica-se uma dada tensão para a coleta de partículas de 200 nm, o aerossol monodisperso conterá partículas de diâmetro entre 193,8 e 206,9 nm, sendo polidisperso 6,55%.

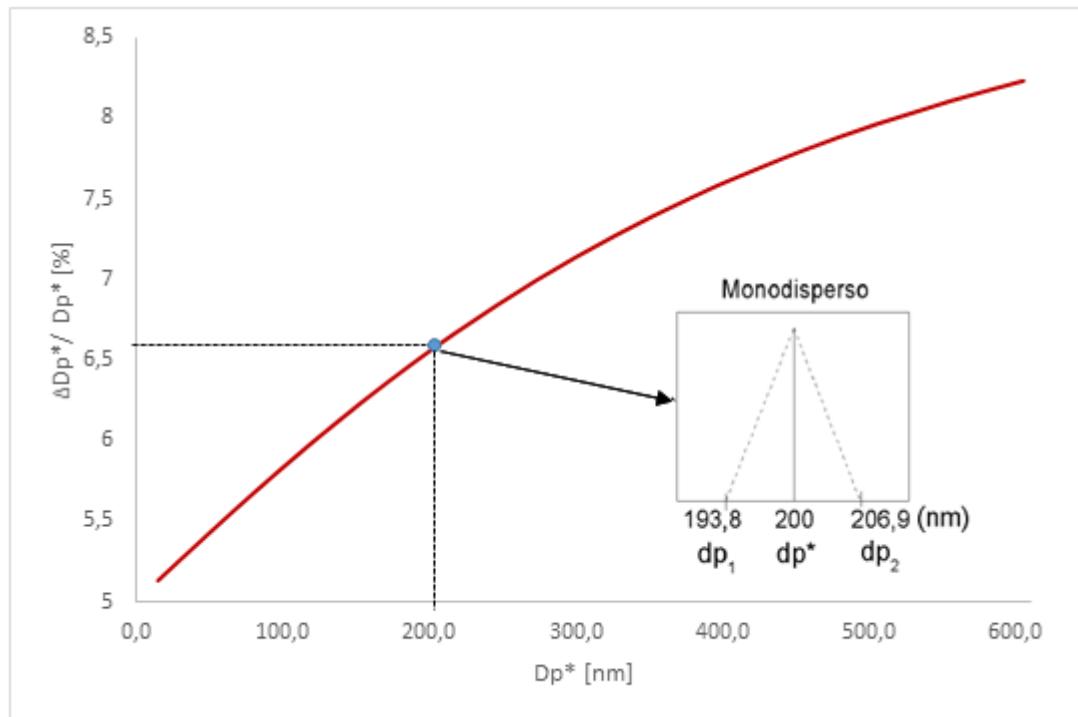


Figura 4.2 - Aumento da banda de diâmetros como função de $D_p=f(V)$.

Da Equação (2.25) é possível calcular a mobilidade elétrica (Z_p) para cada D_p^* [m] e C^* calculado, considerando diferentes números de carga (η), usando $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C e $\mu = 1,83 \cdot 10^{-5}$ kg/m.s; como ilustrado na Figura 4.3. Pôde-se concluir que quanto maior for a carga das partículas, maior será a mobilidade elétrica apresentada por ela. Um exemplo disso é que uma partícula com $D_p^* \approx 100$ nm tem Z_p igual a $8,15 \cdot 10^{-8}$ m²/V.s para $\eta=3$; enquanto que com $\eta=1$, tem-se $Z_p = 2,75 \cdot 10^{-8}$ m²/V.s, ou seja, houve uma redução de aproximadamente 66% na mobilidade elétrica quando comparada as cargas (1 e 3) da partícula.

Outra observação retirada da Figura 4.3 é a de que quanto maior o tamanho da partícula, menor será a capacidade dela em ser atraída pelo campo elétrico, ou seja, menor Z_p a partícula terá. Por exemplo, para $\eta = 2$, tem-se $Z_p = 1,85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{V.s}$ quando $D_p = 50 \text{ nm}$; aumentando o diâmetro da partícula para 150 nm, o Z_p reduz para $2,68 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V.s}$.

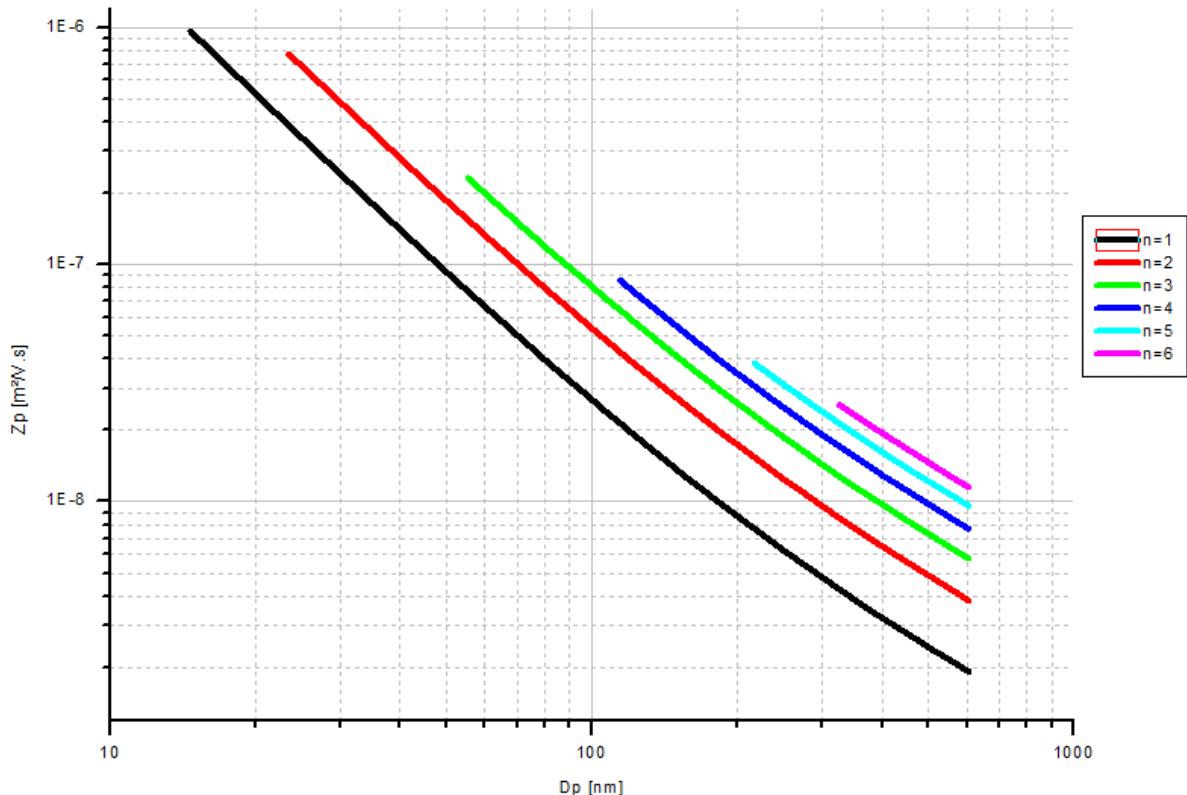


Figura 4.3 - Mobilidade elétrica das partículas em função do diâmetro para diferentes cargas.

Na Figura 4.4 apresenta-se a faixa de carregamento adotada no presente estudo, pois trabalhou-se com partículas de diâmetro entre 9 nm e aproximadamente 300 nm (tensão entre 10 e 4000 V). É possível notar pela análise da figura que as partículas mais representativas (aqueles que possuem uma probabilidade de carga maior que 20%) são aquelas que apresentam $\eta = -1, 0$ e $+1$.

Pela análise dos dados obtidos e observando a Figura 4.4, dado $D_p = 100 \text{ nm}$ como exemplo, tem-se 5,61% de partículas com $\eta = -2$; 27,93% de partículas com carga -1; 42,59 % de partículas neutras; 21,38% para $\eta = +1$; apenas 3,17% de partículas de 100 nm com carga +2 e 0,2% com $\eta = +3$ e nenhuma partícula de carga +4, +5 e +6.

Para saber o total de partículas positivas de 100 nm contidas na solução, basta realizar a soma do percentual com partículas de carga +1, +2, +3, +4, +5 e +6, ou seja, ter-se-ia 24,75% de partículas positivas e 33,54% de partículas negativas com D_p de 100 nm.

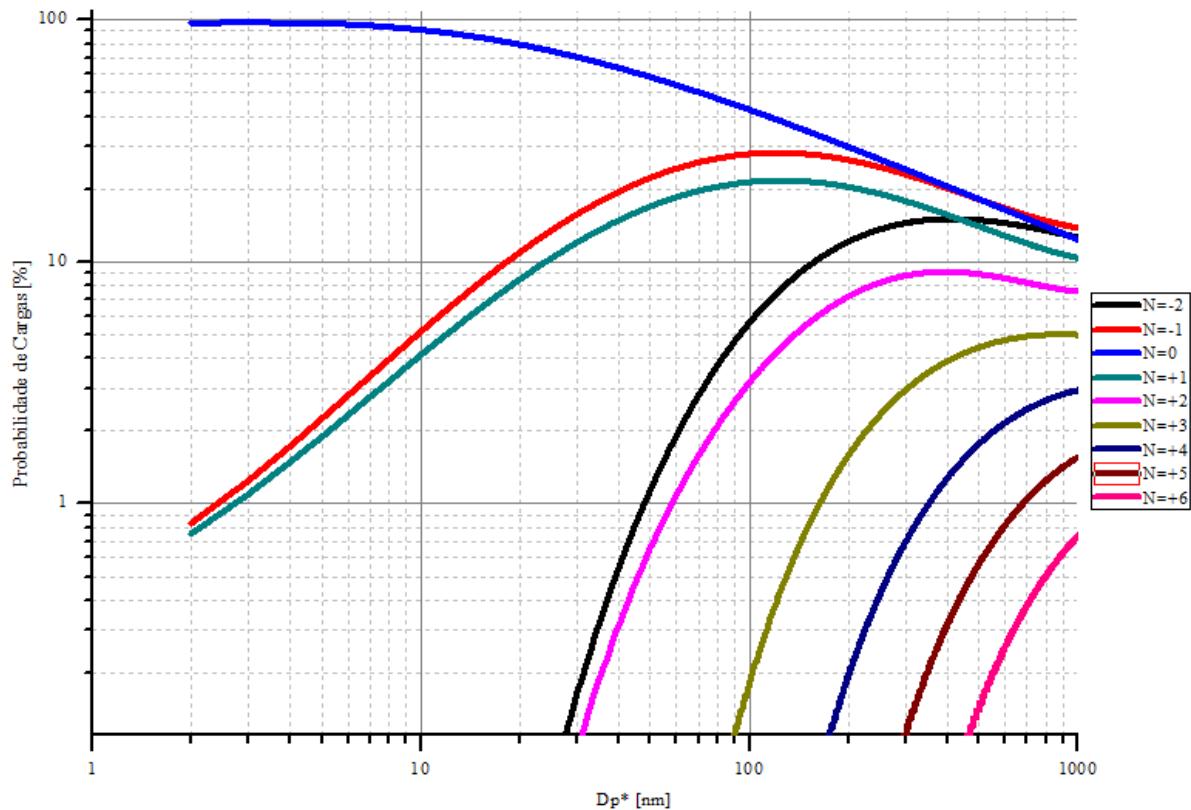


Figura 4.4 - Distribuição de probabilidades de cargas em função do diâmetro das partículas.

Para a construção da Figura 4.4, usou-se o modelo proposto por WIEDENSOHLER (1988) e os seguintes coeficientes da Equação de Wiedensohler foram usados quando $\eta = -2, -1, 0 +1, +2$:

Tabela 4.2 - Coeficientes da Equação de Wiedensohler (1988)

$a_i(N)$	$N=-2$	$N=-1$	$N=0$	$N=1$	$N=2$
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

Para três ou mais cargas, utilizou-se a Equação (2.19) com os seguintes parâmetros:

$$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ farad/m}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$Z_{i+}/Z_{i-} = 0,875$$

Para cada C^* calculado no processo iterativo tem-se um D_p^* correspondente (como informado na Tabela 4.1), em que C^* é a correção da descontinuidade do meio que torna a Lei de Stokes adequada para partículas com diâmetro menor do que 1 μm . Nota-se que quanto menor for o diâmetro da partícula, maior será C^* , isto ocorre a fim de corrigir o “deslizamento” provocado por conta da dimensão da nanopartícula ser da mesma ordem de grandeza do caminho livre médio, conforme mostrado na Figura 4.5.

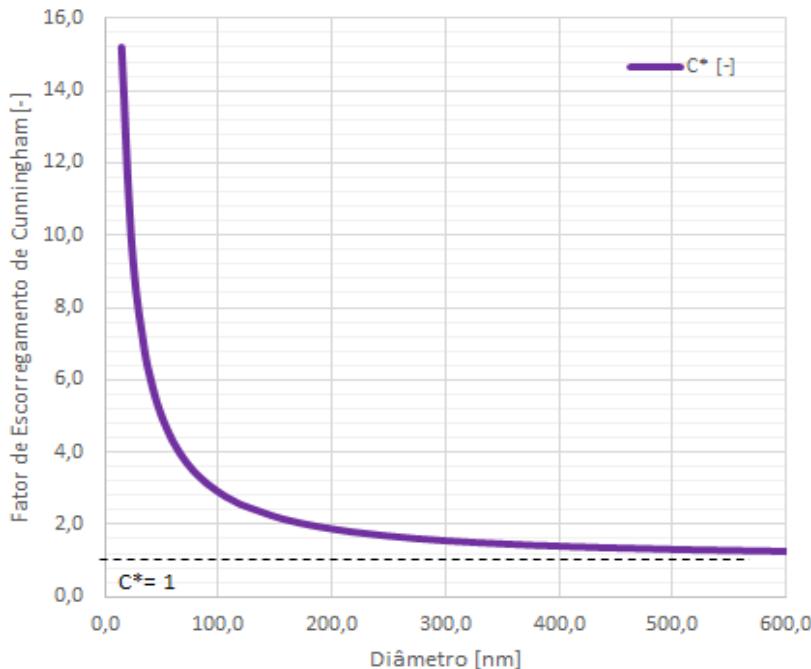


Figura 4.5 - Fator de Escorregamento de Cunningham em função do Diâmetro da Partícula.

Com os valores da primeira e da terceira coluna da Tabela 4.1, foi possível fazer um ajuste $D_p = f(\text{Tensão})$ utilizando o *software* tbc2D e chegou-se à Equação (4.1) com $r^2=0,999$.

$$D_p = 1,49 + (0,02 \cdot T) + (5,26 \cdot 10^{-7} \cdot T^2) + (2,99 \cdot T^{0,5}) \quad (4.1)$$

4.2 Balanço de mobilidade proposto pela análise da distribuição de cargas

Pelo exposto anteriormente e pela análise da Figura 4.6, tem-se que o ar limpo entra rente as paredes do eletrodo central (representado pelas setas) e exerce o arraste do aerossol polidisperso. A classificação das nanopartículas por mobilidade elétrica está representada da seguinte forma:

- ✓ As esferas azuis correspondem às nanopartículas com cargas positivas, sendo que as partículas com diâmetro menor ou maior que D_p^* são atraídas para o eletrodo central ou

saem na corrente de excesso, respectivamente. Já as partículas com diâmetro igual a D_p^* são recolhidas no aerossol monodisperso;

- ✓ As verdes representam as nanopartículas neutras, estas partículas saem na vazão de excesso;
- ✓ As esferas pretas equivalem às partículas com cargas negativas, sendo repelidas pelo eletrodo central, ficando na parede do cilindro externo.

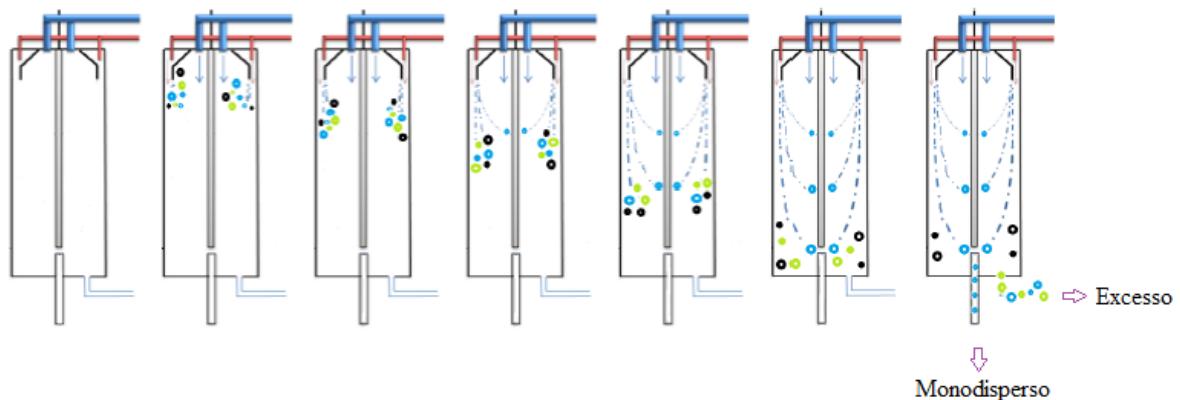


Figura 4.6 - Classificação de nanopartículas por mobilidade elétrica (DALCIN, 2013).

A seguir será apresentado o balanço de mobilidade proposto para o cálculo teórico da concentração de nanopartículas no aerossol monodisperso e de excesso, utilizando o balanço de distribuição de cargas de Wiedensohler (1988).

Na Figura 4.7 é mostrado o perfil gráfico esperado da concentração de partículas no aerossol monodisperso e de excesso, utilizando-se o modelo de distribuição de cargas.

A concentração de partículas presentes no aerossol monodisperso é encontrada pelo modelo proposto multiplicando-se a porcentagem de partículas de carga +1 pela concentração de entrada (encontrada no SMPS). E a concentração de partículas por cm^3 no aerossol de excesso é dada pela subtração da quantidade total de partículas entrando no DMA (utilizando as concentrações de entrada encontradas no SMPS) pelo número de partículas presentes na vazão monodispersa menos o acúmulo de partículas no interior do DMA. Com esses cálculos foi possível predizer as concentrações de saída, representadas na Figura 4.7.

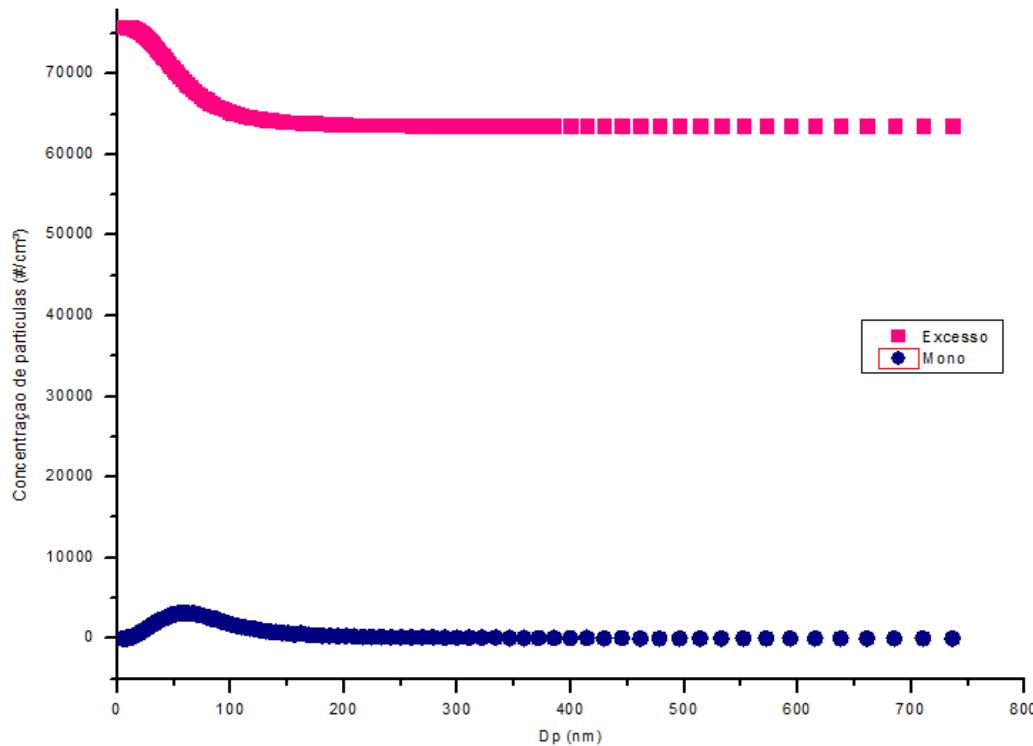


Figura 4.7 – Concentração de Partículas encontrada pela Distribuição de Cargas proposta para o Aerossol Monodisperso e de Excesso.

Na Figura 4.8 estão representadas as três vazões estudadas. Sendo que no topo do DMA está esquematizado da variação da concentração de entrada (utilizando os dados obtidos no SMPS) em função do diâmetro da partícula. Concentrações de saída, encontradas pelo balanço proposto, são mostradas na base do DMA.

Observa-se que as curvas de entrada e aerossol monodisperso apresentam a mesma tendência, porém a concentração de nanopartículas na vazão de entrada é maior que a presente na vazão monodispersa. Isto se dá porque algumas nanopartículas ficam retidas nas paredes do DMA e há partículas que saem no aerossol de excesso. Nessas curvas nota-se um pico em certo D_p , o que significa que neste diâmetro, há uma maior quantidade de nanopartículas no DMA.

Na curva de excesso, tem-se um declínio da concentração de partículas pelo D_p , ou seja, quanto maior o diâmetro da partícula, menor a quantidade de partículas desse diâmetro presente na vazão de excesso, ficando constante a partir de 300 nm aproximadamente. Para diâmetros relativamente grandes (por exemplo, $D_p = 500$ nm), não se observa nanopartículas no aerossol de excesso, ocorrendo o mesmo para as outras vazões.

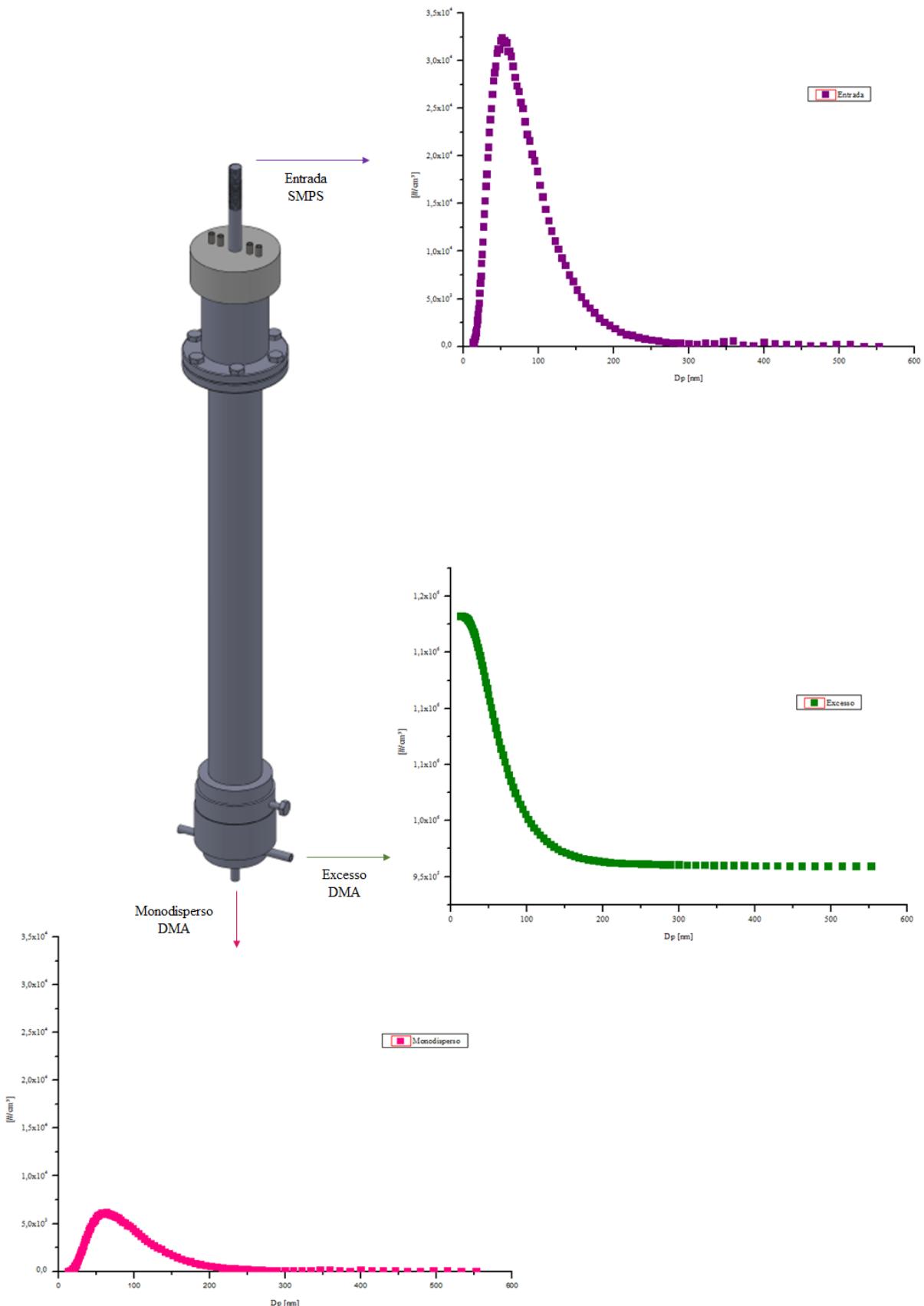


Figura 4.8 – Representação das 3 vazões do DMA utilizando o balanço de mobilidade proposto pela distribuição de cargas.

Exemplificando: se uma tensão negativa de 20 V é aplicada no eletrodo central, serão coletados na fenda de classificação, partículas com um diâmetro médio igual a 11,8 nm. Todas as partículas positivas de mobilidade elétrica maiores que a mobilidade elétrica das partículas que adentram a fenda de classificação ($D_p < 11,8$ nm) ficarão retidas no eletrodo. As demais partículas positivas de menor mobilidade elétrica ($D_p > 11,8$ nm) sairão, juntamente com as partículas neutras, na corrente de excesso ou de partículas não classificadas, enquanto as partículas negativas repelidas pelo campo elétrico ficarão presas na parede do tubo externo.

Já para o caso em que uma tensão de 4000 V é aplicada (limite máximo de tensão utilizada nesta dissertação), um diâmetro médio de partícula igual a 223,6 nm será coletado na fenda de classificação, mas haverá diâmetros de partículas maiores com cargas elétricas maiores que serão coletados exatamente com a mesma mobilidade elétrica. Como a proporção destes últimos é pequena em relação ao primeiro diâmetro, o aerossol classificado continua sendo monodisperso. Todas as partículas que possuírem mobilidade elétrica maior do que a das partículas coletadas na fenda de classificação ficarão retidas no eletrodo central (em virtude da alta tensão) e partículas ficarão aderidas no eletrodo), enquanto as partículas com mobilidade elétrica menor do que as partículas que são classificadas sairão na corrente de excesso (em menor número) juntamente com as partículas neutras, e as partículas negativas repelidas pelo campo elétrico ficarão presas na parede do tubo externo.

4.3 Medição da Espessura da Fenda de Classificação do DMA

Depois de realizado o processo descrito para a medição da fenda de classificação do DMA, encontrou um valor médio igual a 1,15 mm, valor próximo ao desejado (1 mm), por isso não se fez nenhuma alteração no equipamento.

Na Tabela 4.3 são mostrados os valores encontrados em 5 medições realizadas para se descobrir a espessura da fenda de classificação do DMA.

Tabela 4.3 - Medidas da Espessura da Fenda de Classificação do DMA.

Medidas	Espessura (mm)
1	1,160
2	1,161
3	1,145
4	1,142
5	1,135

4.4 Resultados dos Testes Preliminares

Como o DMA (FEQUI/UFU) encontrava-se pronto, era primordial a verificação do seu funcionamento, para isto foram realizados testes experimentais que garantissem a geração de um aerossol monodisperso.

Como pode ser observado a seguir, os testes preliminares mostraram o correto funcionamento do DMA, não sendo necessários ajustes na geometria do equipamento, pois este estava classificando as nanopartículas de acordo com o modelo proposto.

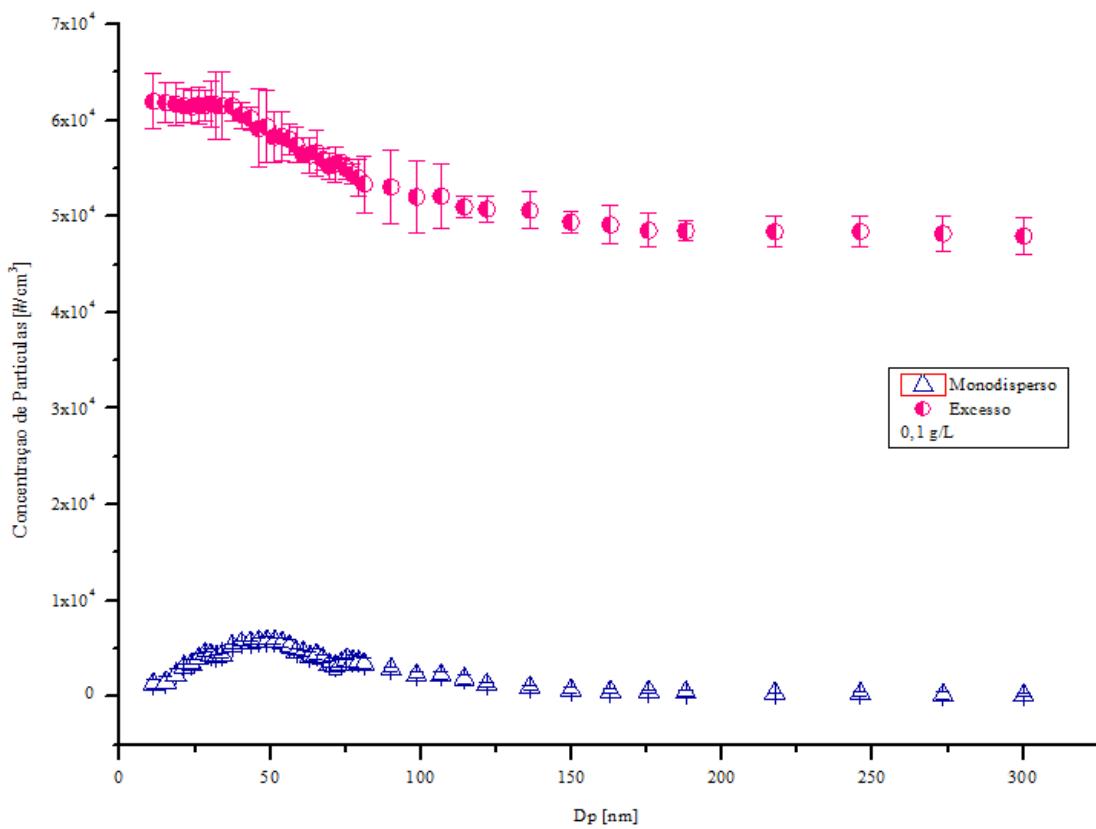


Figura 4.9 - Comportamento das Concentrações de Aerossol Monodisperso e de Excesso para a concentração de NaCl 0,1 g/L.

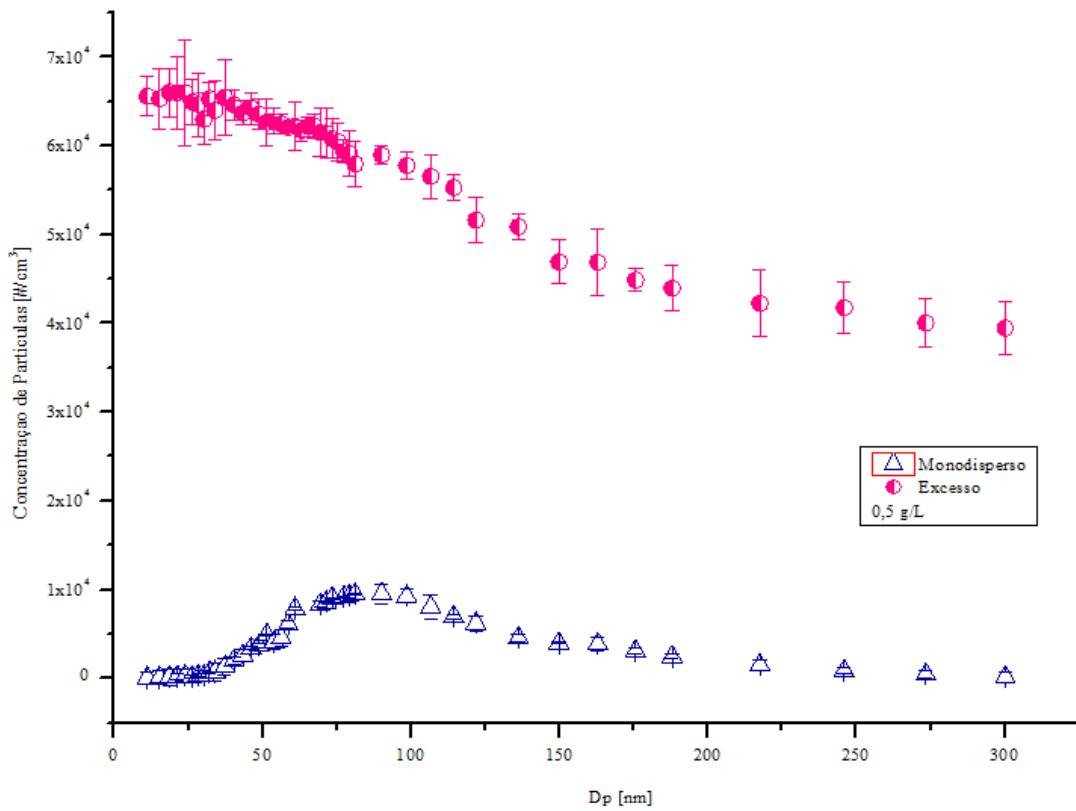


Figura 4.10 - Comportamento das Concentrações de Aerossol Monodisperso e de Excesso para a concentração de NaCl 0,5 g/L.

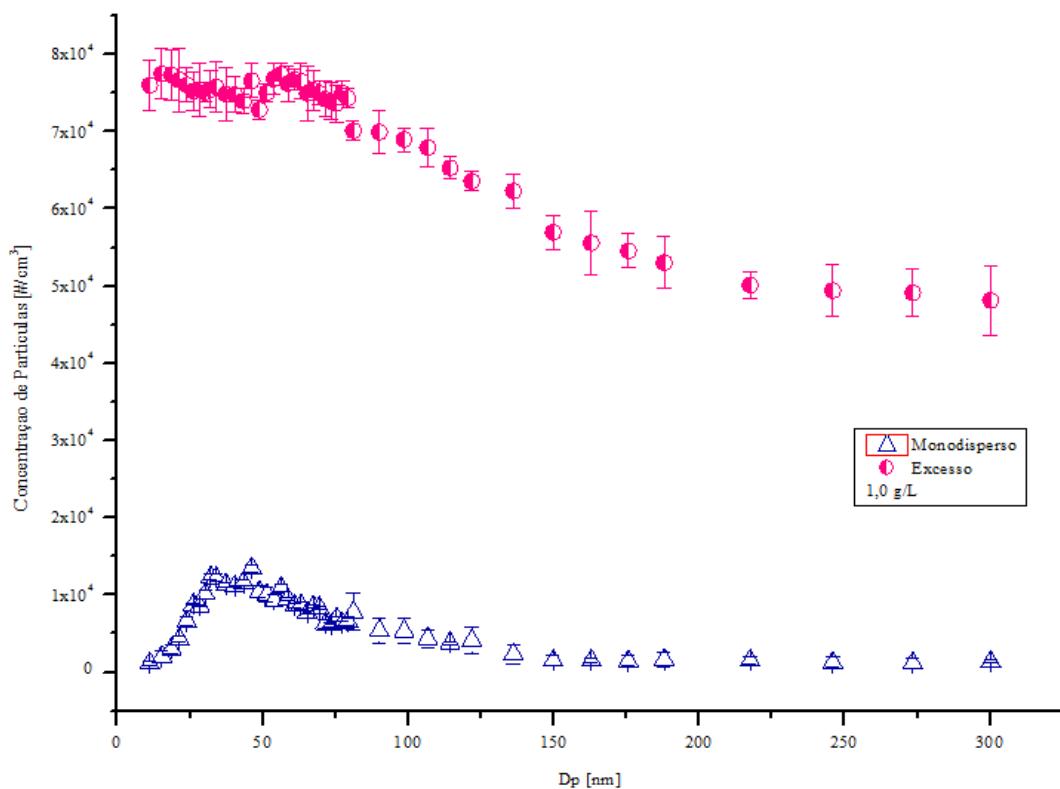


Figura 4.11 - Comportamento das Concentrações de Aerossol Monodisperso e de Excesso para a concentração de NaCl 1,0 g/L.

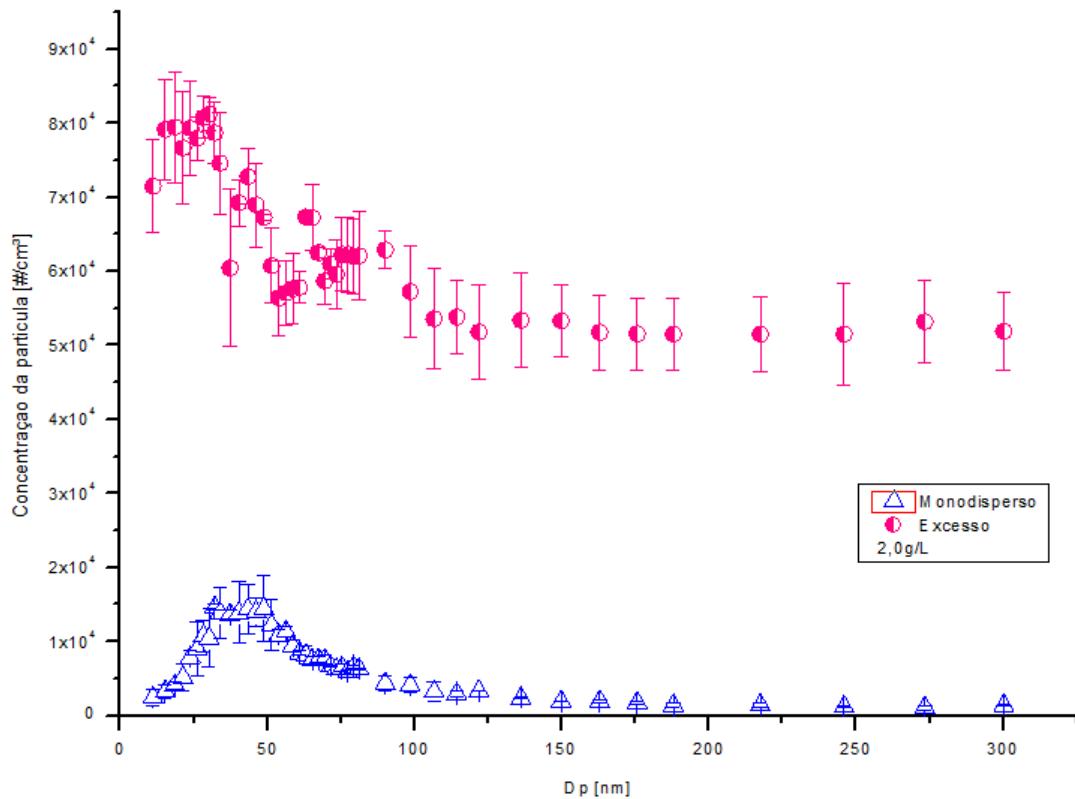


Figura 4.12 - Comportamento das Concentrações de Aerossol Monodisperso e de Excesso para a concentração de NaCl 2,0 g/L.

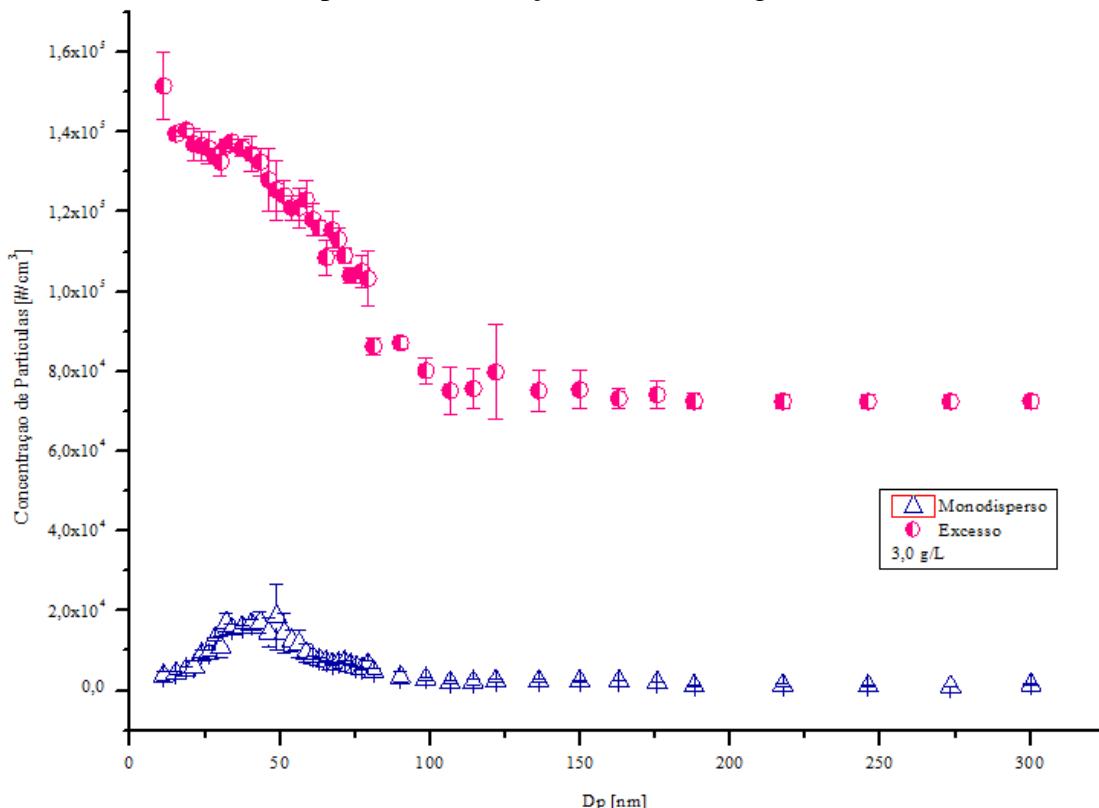


Figura 4.13 - Comportamento das Concentrações de Aerossol Monodisperso e de Excesso para a concentração de NaCl 3,0 g/L.

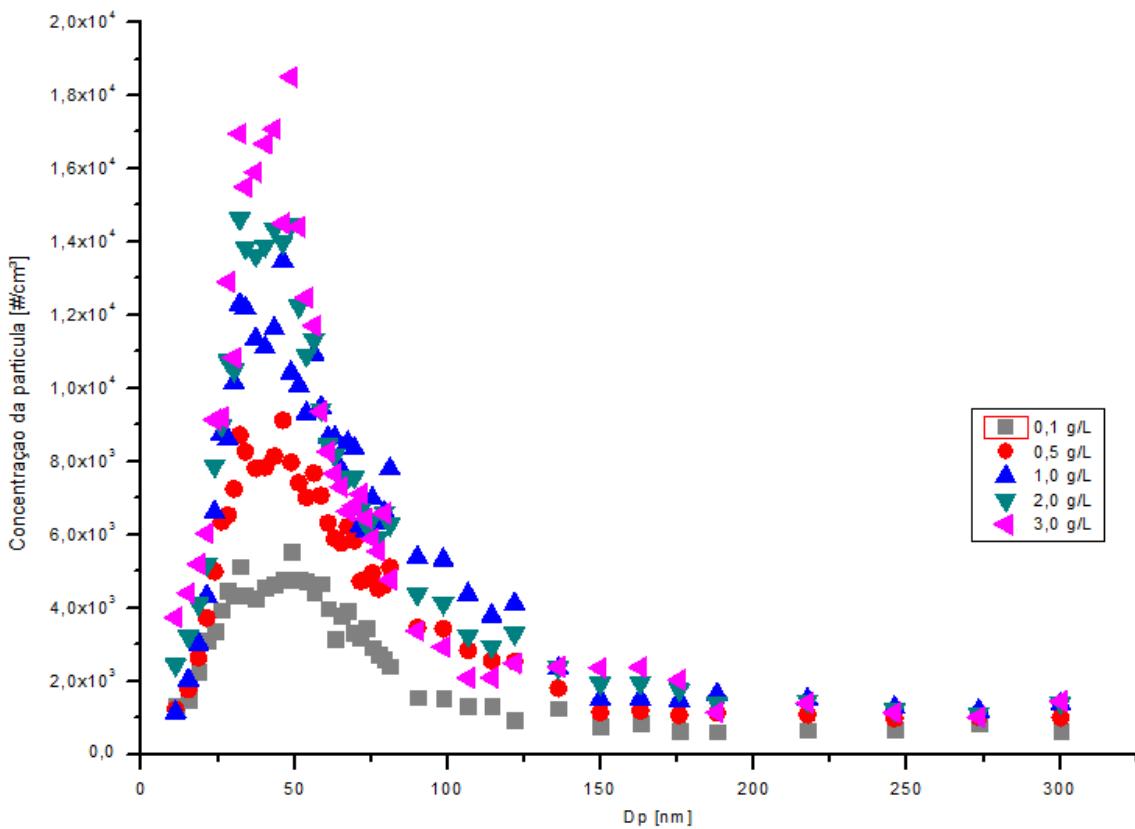


Figura 4.14 - Curva do Aerossol Monodisperso para as 5 diferentes concentrações de NaCl usadas nos testes preliminares.

Nas Figuras 4.9 a 4.13, observa-se o comportamento das vazões de saída (monodisperso e excesso) para as cinco concentrações de NaCl utilizadas. Como exposto, para todas as concentrações, encontrou-se a curva esperada de acordo com o modelo proposto, ou seja, para determinado D_p (em uma dada tensão aplicada) tem-se um pico de concentração de partículas.

A Figura 4.14 representou as cinco curvas monodispersas sobrepostas. Conforme será citado no próximo item, se a concentração da solução salina aumenta, os picos de distribuição de tamanho de partículas se tornam mais altos (em virtude da maior concentração de nanopartículas no aerossol) e mais deslocados para a direita. Isto também pode ser atribuído ao fato de soluções mais concentradas gerarem partículas no aerossol de maior diâmetro.

4.5 Análise da Estabilidade de Geração de Partículas do Atomizador Comercial em Função do Tempo

Na Figura 4.15 foi possível notar que houve uma dependência da concentração de partículas na entrada do DMA com a concentração de NaCl utilizada na obtenção da solução salina, ou seja, quanto maior a concentração de sal, maior foi a concentração de partículas no

aerossol formado. Pela análise da Figura 4.15, utilizando a solução de 3 g/L, tem-se em média $2,65 \cdot 10^5 \text{#/cm}^3$; e para a solução de 0,1 g/L, há aproximadamente $1,75 \cdot 10^5 \text{#/cm}^3$ no aerossol formado, sendo que o símbolo: # representa o número de partículas.

Este teste foi realizado para verificar se a alimentação do DMA era constante durante o tempo de duração dos testes, utilizando o atomizador comercial. Para um teste de aproximadamente 1 h, observou-se que a vazão de entrada foi praticamente constante, o que comprova a eficiência do atomizador empregado na geração de nanopartículas, pois para todas as concentrações de NaCl estudadas, houve uma concentração de partículas (entrando no DMA) oscilando em torno de uma média.

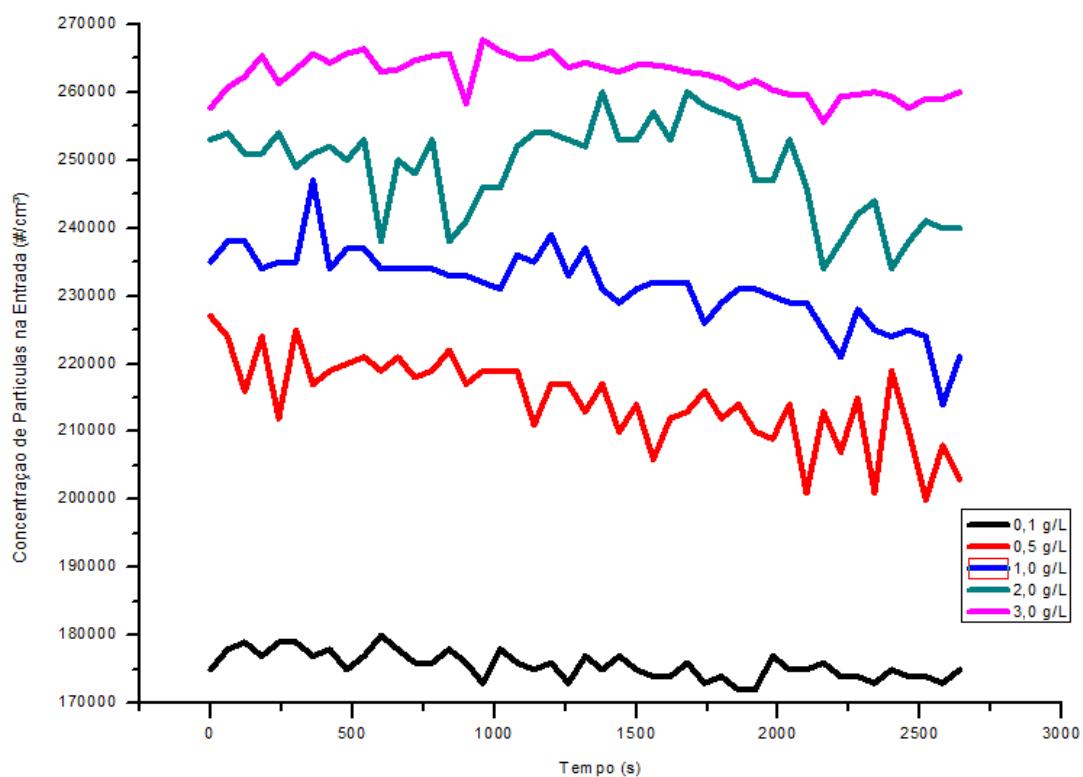


Figura 4.15 - Comportamento da solução de entrada em função do tempo para as concentrações estudadas.

4.6 Estudo da Dependência da Concentração de Nanopartículas no Aerossol de Entrada em função da Concentração da Solução Salina

Este outro teste foi realizado para verificar a dependência da concentração de partículas no aerossol com a concentração da solução salina. Na Figura 4.16 está ilustrada esta relação de dependência que já era esperada por conta da análise da Figura 4.15. A concentração de nanopartículas no aerossol formado aumenta conforme aumenta-se a concentração de NaCl na solução utilizada no atomizador.

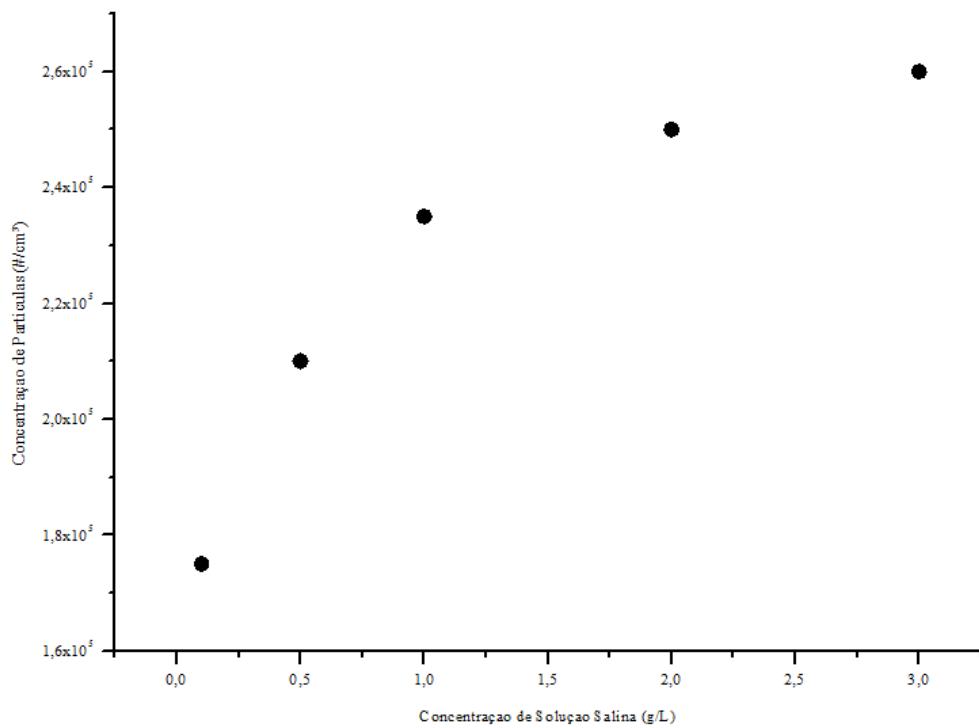


Figura 4.16 - Concentração de partículas no aerossol em função da concentração de sal na solução do atomizador.

4.7 Análise dos dados obtidos no SMPS (DEQ/UFSCar) e no DMA (FEQUI/UFU)

Para análise dos dados obtidos no DMA projetado e construído na FEQUI/UFU era necessário a obtenção da concentração de partículas em função do diâmetro do aerossol de entrada. Estes dados foram obtidos no SMPS (DEQ/UFSCar) e os resultados serão mostrados a seguir.

4.7.1 Estudo do Comportamento do SMPS

De acordo com o manual do SMPS da TSI, a estatística padrão baseada em distribuições normais não é adequada para a maioria das distribuições de tamanho de partícula do ar (aerossol). Geralmente a Distribuição LogNormal tende a ser o melhor ajuste para os aerossóis, por isso a análise estatística que será adotada para as distribuições de tamanho de aerossol nesta dissertação é a baseada nesta distribuição. Este ajuste é interessante para se conhecer a distribuição de partículas de entrada da solução preparada na FEQUI/UFU, podendo ser utilizado para testes e cálculos de balanço de massa.

- Aerossol de Entrada

A equação do ajuste para as curvas de entrada no SMPS foi obtida no *software Origin*, considerando 3 condições básicas: r^2 , menor número de parâmetros e resíduo. A equação é expressa por:

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega x \sqrt{2\pi}} \frac{\exp -(\ln(\frac{x}{x_c}))^2}{2\omega^2} \quad (4.2)$$

Para todas as concentrações de NaCl usadas (0,1; 0,5 e 1,0 g/L) tem-se os valores de concentração de partículas em função do diâmetro obtidos pelo SMPS, bem como o ajuste LogNormal.

Na Tabela 4.4 estão os valores das constantes da Equação (4.2) encontrados após o ajuste. Observa-se que os valores encontrados para o r^2 são bons e próximos a 1, o que garante que o ajuste foi bem aplicado, ou seja, pode-se dizer que a variável dependente está sendo bem estimada pela variável independente (alta variabilidade $\rightarrow \sim 99\%$).

Tabela 4.4 - Valores das constantes da Equação (4.2) para cada concentração de NaCl utilizada (Aerossol de Entrada).

Conc. g/L	y_0 #/cm ³	x_c #/cm ³	ω #/cm ³	A #/cm ³	r^2
0,1	23,485	73,106	0,528	$2,716 \cdot 10^6$	0,996
0,5	175,68	84,367	0,572	$3,953 \cdot 10^6$	0,993
1,0	257,77	89,605	0,565	$6,332 \cdot 10^6$	0,995

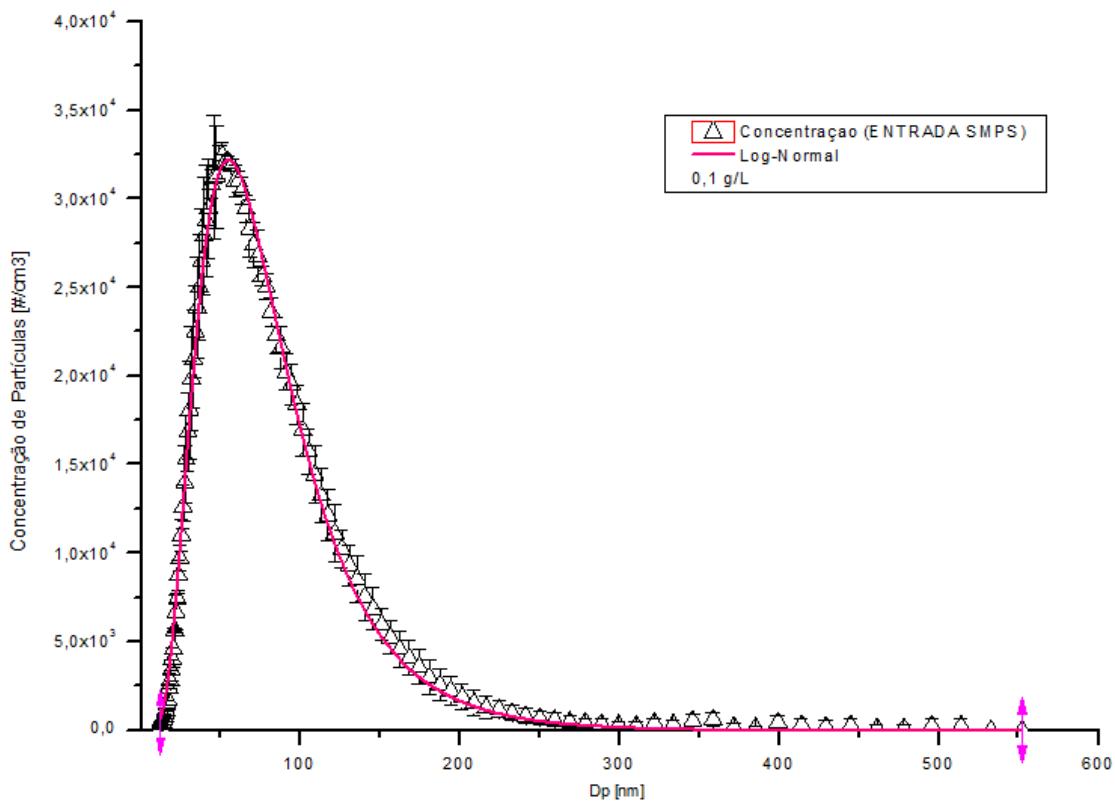


Figura 4.17 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

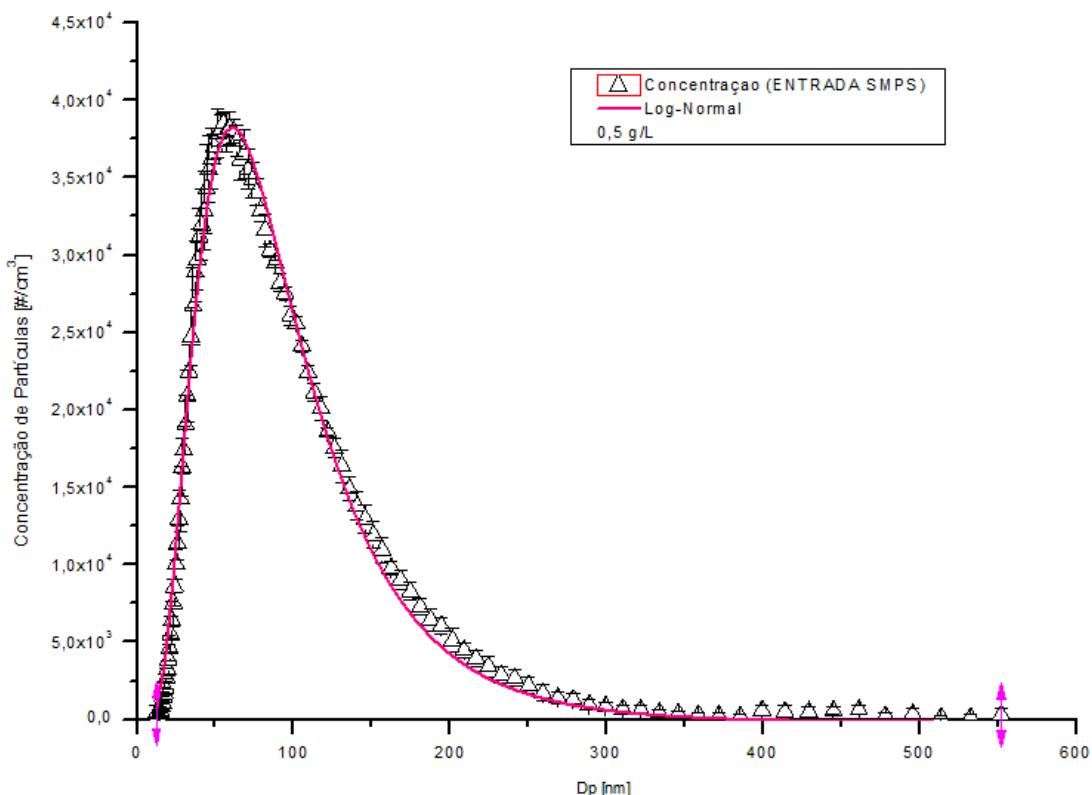


Figura 4.18 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 0,5 g/L.

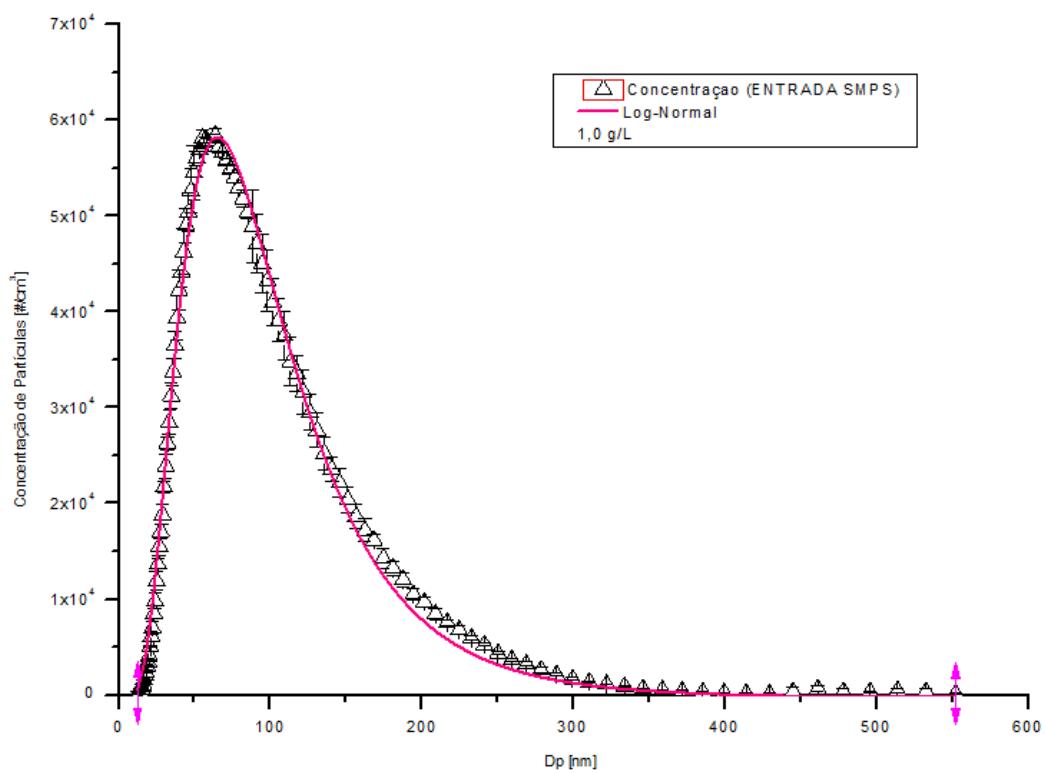


Figura 4.19 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 1,0 g/L.

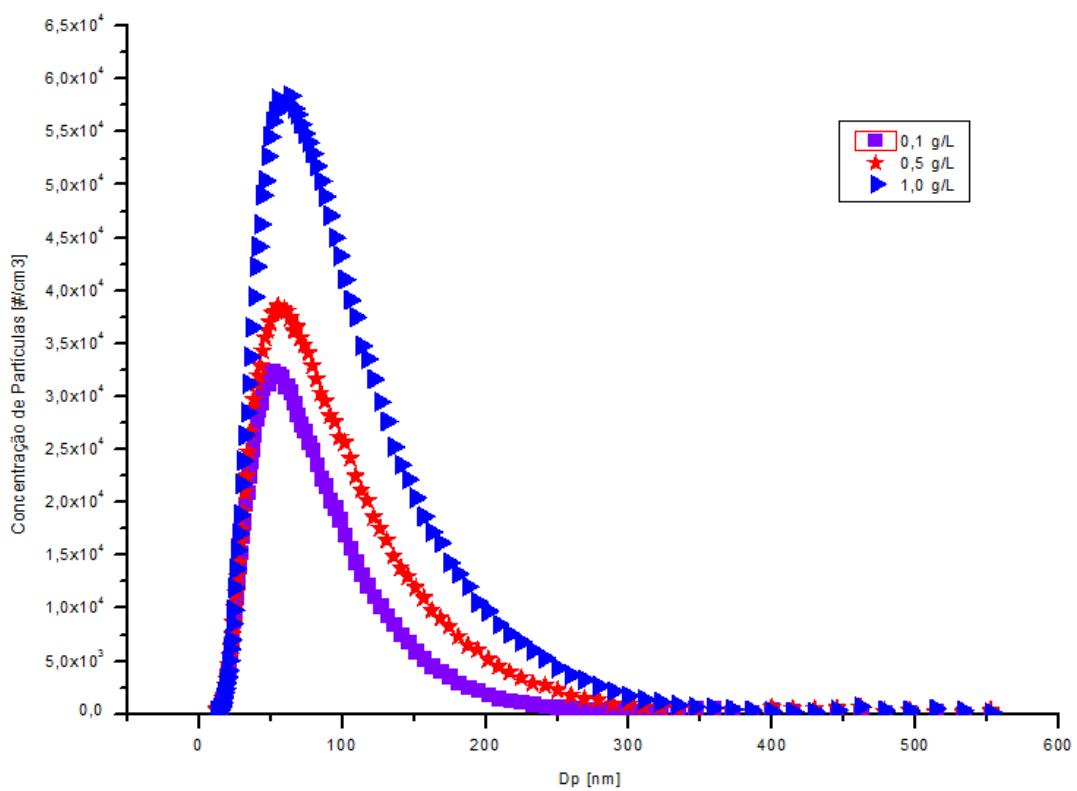


Figura 4.20 - Curva do Aerossol de Entrada para as três diferentes concentrações de NaCl utilizadas (0,1; 0,5 e 1,0 g/L).

As Figuras 4.17 a 4.19 mostraram os resultados das três concentrações da solução de sal usadas no atomizador comercial acoplado ao SMPS do DEQ/UFSCAR juntamente com o ajuste LogNormal realizado em cada uma delas e o resultado das três curvas sobrepostas (Figura 4.20). Pela análise desta figura, verifica-se que quanto maior a concentração da solução a ser atomizada, maior a concentração de partículas no aerossol de entrada e maior o diâmetro das partículas formadas, evidenciado pelo deslocamento das curvas de maior concentração para a direita.

4.7.2 Estudo do Comportamento do DMA empregando o atomizador comercial

a) Vazão de partículas monodispersas ou aerossol classificado

Foi utilizado a mesma equação de ajuste para as curvas da corrente monodispersa do DMA obtida no software *Origin* e é idêntica à Equação (4.2), considerando três condições básicas: r^2 , menor número de parâmetros e resíduo.

Na Tabela 4.5 estão os valores das constantes da Equação (4.2) encontrados após o ajuste. Observa-se que os valores encontrados para o r^2 são relativamente bons, mas para a concentração de 0,5 g/L, a variabilidade dos dados foi menor, sendo de 80,61%.

Tabela 4.5 - Valores das constantes da Equação (4.2) para cada concentração de NaCl utilizada (Aerossol Monodisperso).

Conc. g/L	y_0 #/cm ³	x_c #/cm ³	ω #/cm ³	A #/cm ³	r^2
0,1	208,03	63,333	0,589	411387,25	0,9882
0,5	89,90	106,696	0,459	967778,11	0,8061
1,0	273,11	149,020	0,417	$1,54 \cdot 10^6$	0,9809

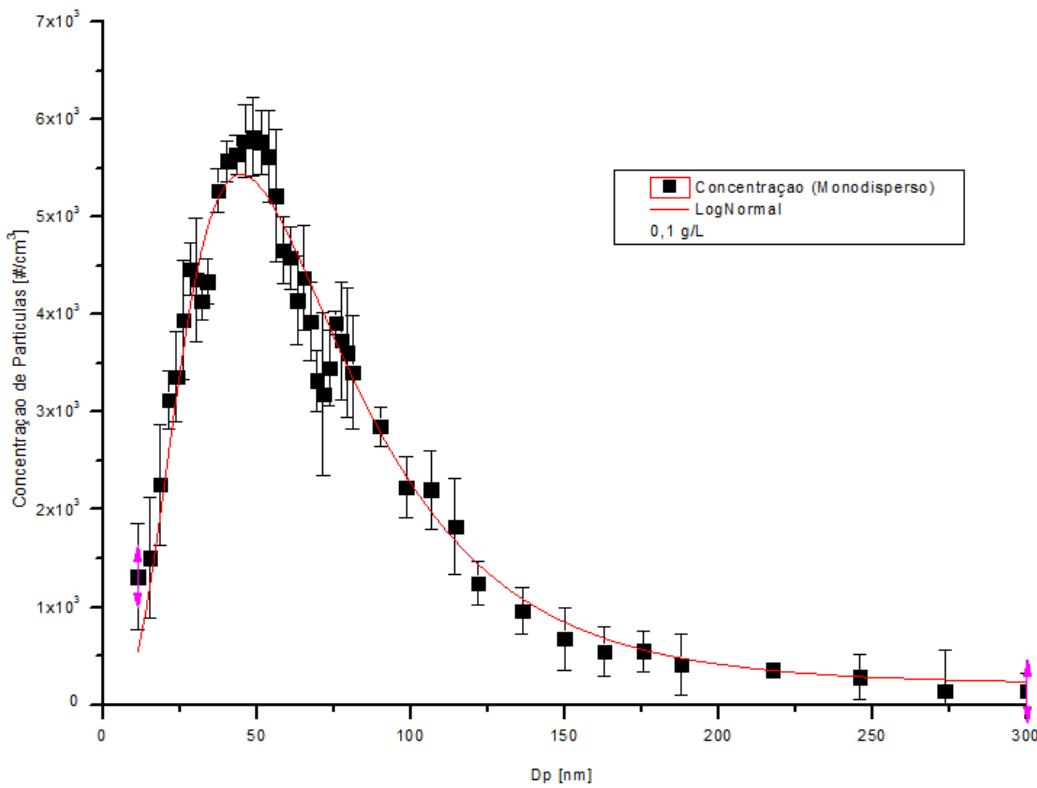


Figura 4.21 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

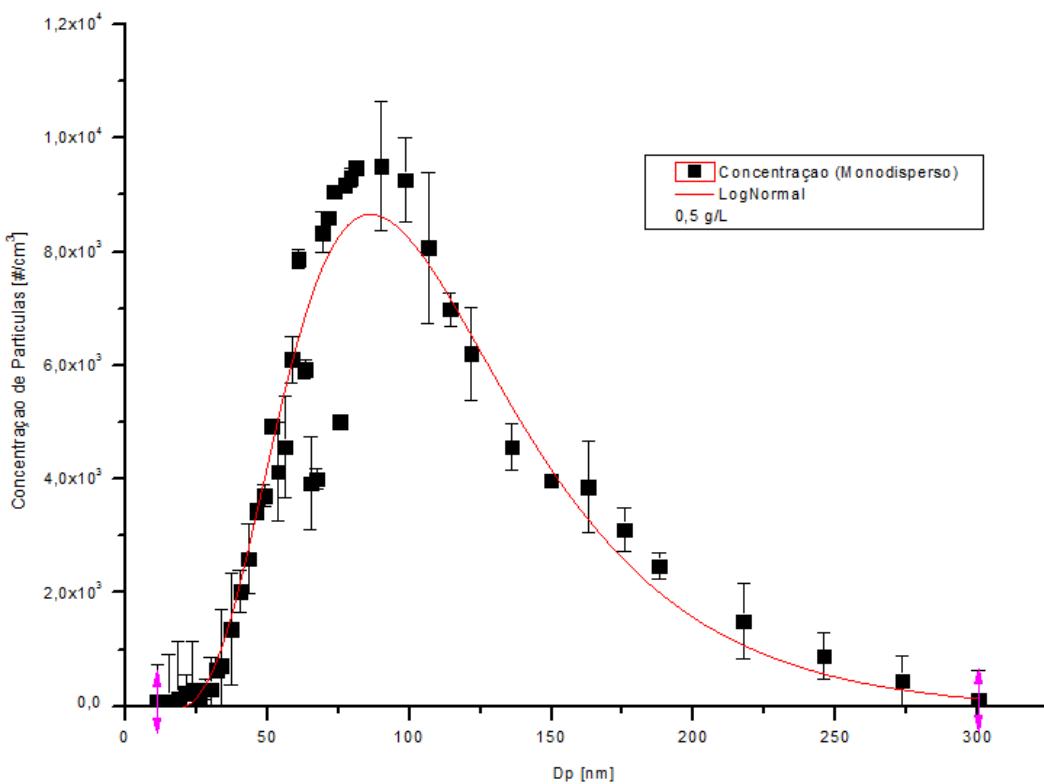


Figura 4.22 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,5 g/L.

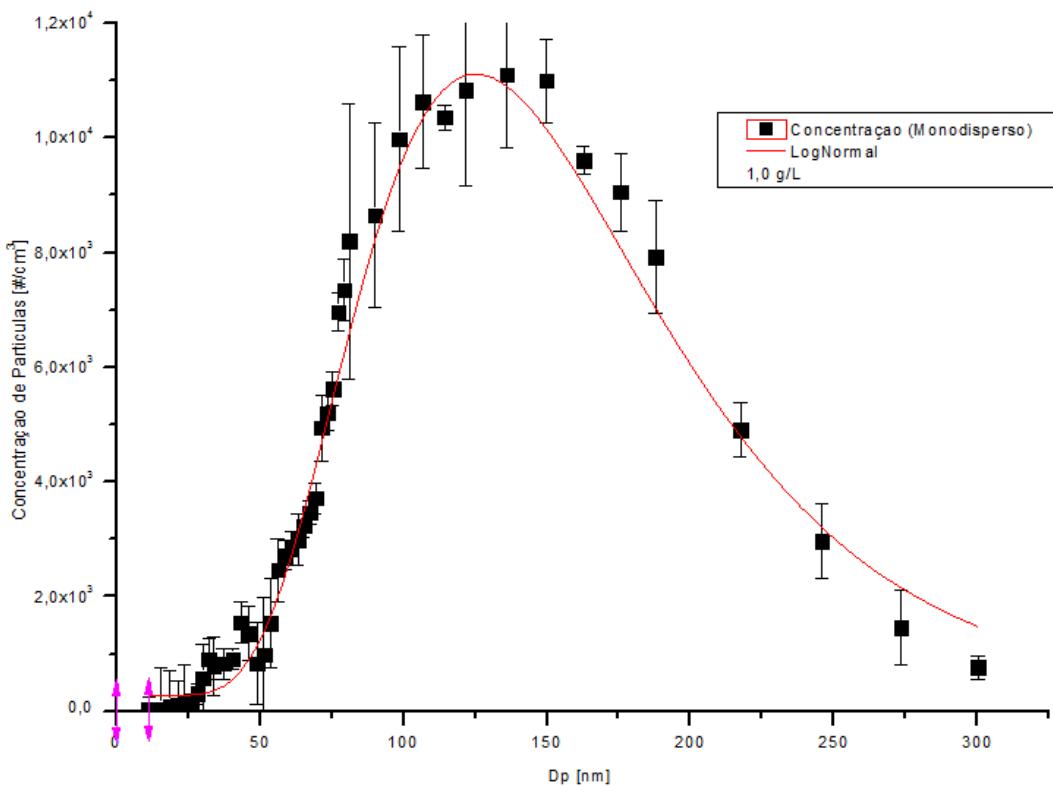


Figura 4.23 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 1,0 g/L.

Nas Figuras 4.21; 4.22 e 4.23 são mostrados os resultados da vazão monodispersa para as três concentrações da solução de NaCl utilizadas (0,1; 0,5; 1 g/L) no atomizador comercial com o DMA projetado e construído na FEQUI/UFU. Conforme já verificado, se a concentração da solução salina aumenta, os picos de distribuição de tamanho de partículas se tornam mais altos (em virtude da maior concentração de nanopartículas no aerossol). Para todas as concentrações de NaCl usadas tem-se os valores de concentração de partículas *versus* diâmetro obtidos pelo DMA, bem como o ajuste LogNormal.

Como a tensão aplicada no eletrodo central foi negativa, acreditava-se que todas as partículas positivas de carga +1 menores do que D_p (maior Z_p), fossem atraídas pelo eletrodo central; enquanto as partículas positivas de carga +1 e diâmetro D_p fossem coletadas na corrente monodispersa.

Cada ponto das curvas das Figuras 4.21 a 4.23 corresponde à média de três resultados experimentais com o respectivo desvio. As curvas representam a distribuição de vários aerossóis monodispersos obtidos para toda a faixa de tensão utilizada no presente trabalho.

b) Vazão de excesso ou vazão de partículas não classificadas

Também tratou-se os dados da corrente de excesso. Como informado anteriormente, devido à saída da fonte de alta tensão ser negativa, espera-se que todas as partículas negativas fossem repelidas pelo eletrodo central e ficassem retidas na parede. Já as partículas neutras e as partículas positivas maiores que D_p estariam presentes na corrente de excesso. O ajuste dos dados foi realizado através do *software Origin* considerando três condições básicas: r^2 , menor número de parâmetros e resíduo. Para as mesmas concentrações de NaCl, tem-se uma equação de ajuste na forma:

$$y = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{(1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p)} \quad (4.3)$$

A Tabela 4.6 contém os valores das constantes da Equação (4.3) encontrados após o ajuste. Observa-se que os valores encontrados para o r^2 são bons e com uma variabilidade em torno de 0,96 – 0,98 %.

Tabela 4.6 - Valores das constantes da Equação (4.3) para cada concentração de NaCl utilizada.

Conc.	A ₁	A ₂	x ₀	p	r ²
0,1 g/L	62488,87	47650,8	73,244	2,7031	0,987
0,5 g/L	64730,04	34719,9	143,77	2,6528	0,985
1,0 g/L	75834,96	48278,5	128,77	4,5653	0,963

Nas Figuras 4.24 – 4.26 estão representados os resultados da vazão de excesso para três concentrações da solução de NaCl utilizadas (0,1; 0,5; 1 g/L); assim como o ajuste realizado.

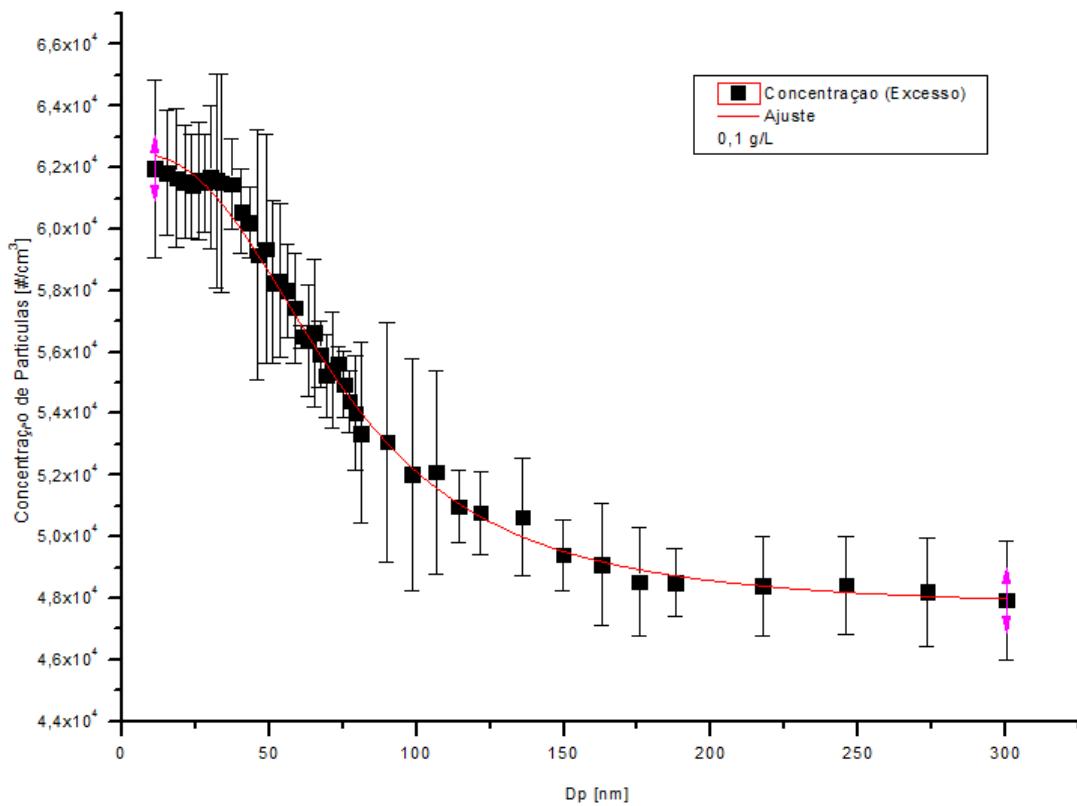


Figura 4.24 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Excesso saindo do DMA para a concentrações de NaCl de 0,1 g/L.

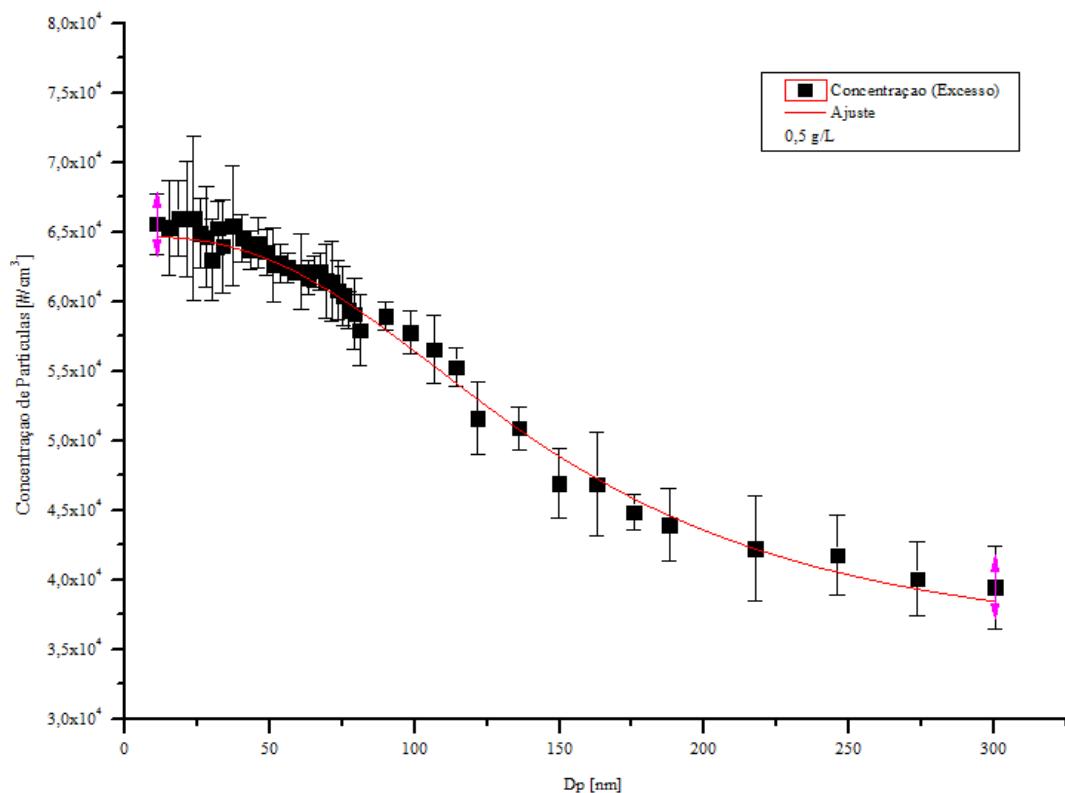


Figura 4.25 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Excesso saindo do DMA para a concentrações de NaCl de 0,5 g/L.

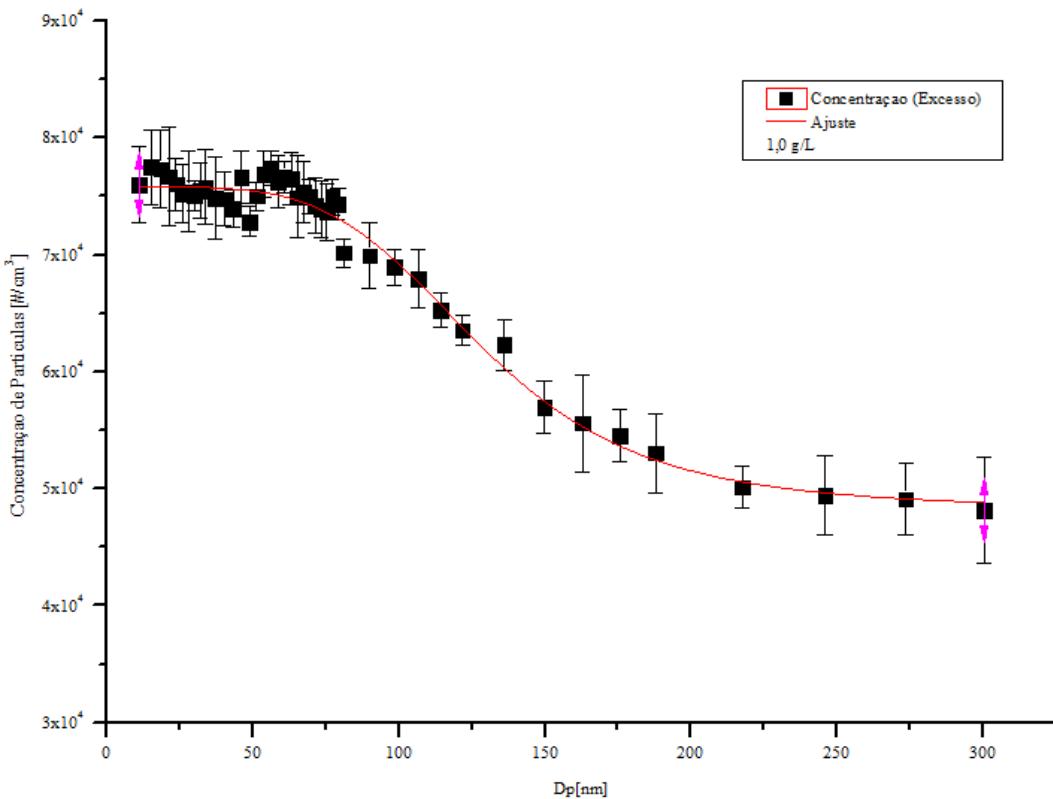


Figura 4.26 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Excesso saindo do DMA para a concentrações de NaCl de 1,0 g/L.

Como observado no aerossol monodisperso, na vazão de excesso também há um aumento da concentração de partículas com o aumento da concentração de NaCl na solução atomizada. O ajuste realizado apresenta uma relação funcional que descreve bem os dados experimentais, representando o comportamento médio dos dados. Vale ressaltar que cada ponto das curvas foi obtido da média após a realização de tréplicas de cada experimento, sendo também representado o desvio padrão encontrado.

c) Comparação entre os resultados teóricos e experimentais

Pelo balanço de mobilidade proposto, foi realizado o balanço de distribuição de cargas para cada valor de tensão utilizado. Este balanço para o aerossol monodisperso considerava a entrada total de partículas em cada tensão [$V = f(D_p)$] dada pelo SMPS, multiplicada pela porcentagem de distribuição de cargas para determinado diâmetro [$D_p = f(V)$] baseado na distribuição de cargas proposta por WIEDENSOHLER (1988). Pela teoria da mobilidade elétrica, são contabilizadas na corrente de aerossol monodisperso, para cada tensão, todas as partículas de determinado diâmetro e carga +1. Corrente de excesso são contabilizadas todas as

partículas neutras e positivas de mobilidade elétrica inferior, para cada tensão. Todas as partículas negativas ficam retidas nas paredes do DMA e, portanto, não são consideradas no balanço dessas correntes.

- Aerossol Monodisperso

Nas Figuras 4.27 – 4.29 serão apresentadas as curvas do balanço de mobilidade proposto e os resultados experimentais do aerossol monodisperso para as diferentes concentrações utilizadas.

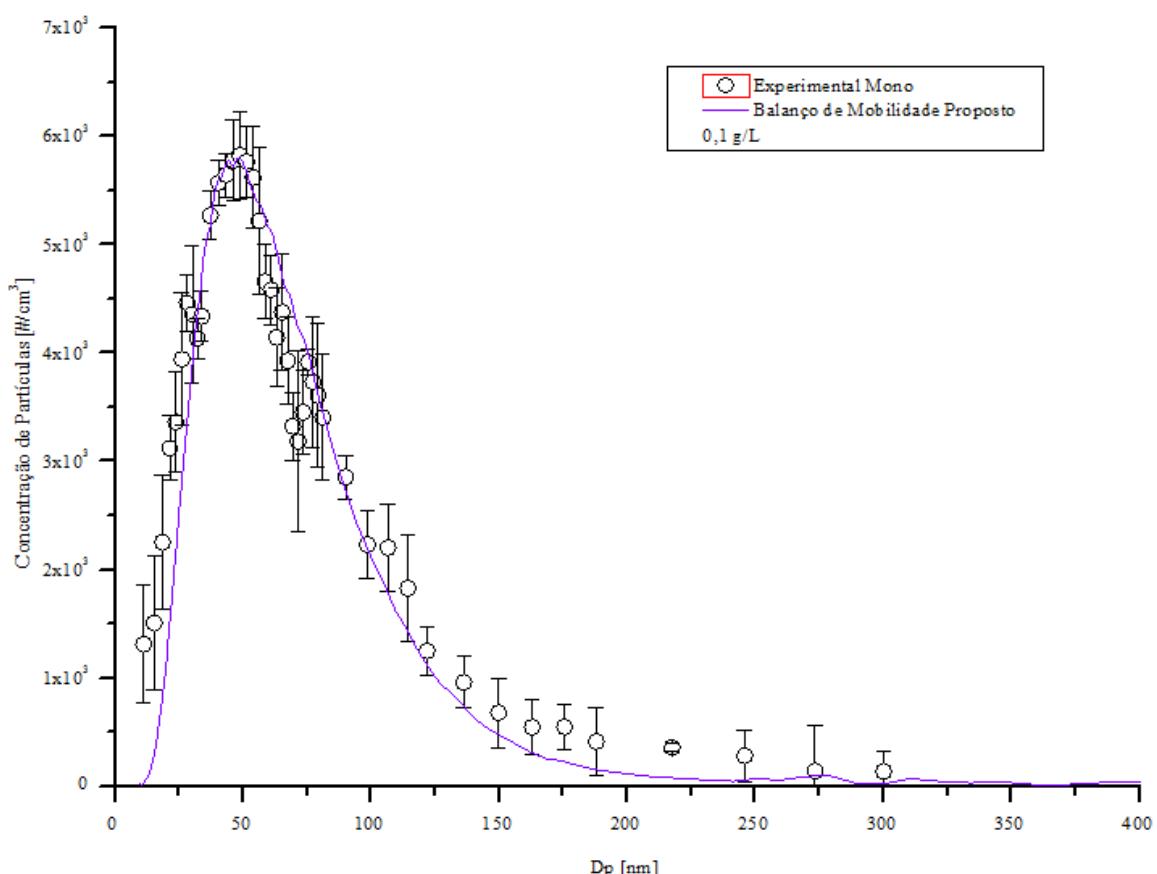


Figura 4.27 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol Monodisperso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

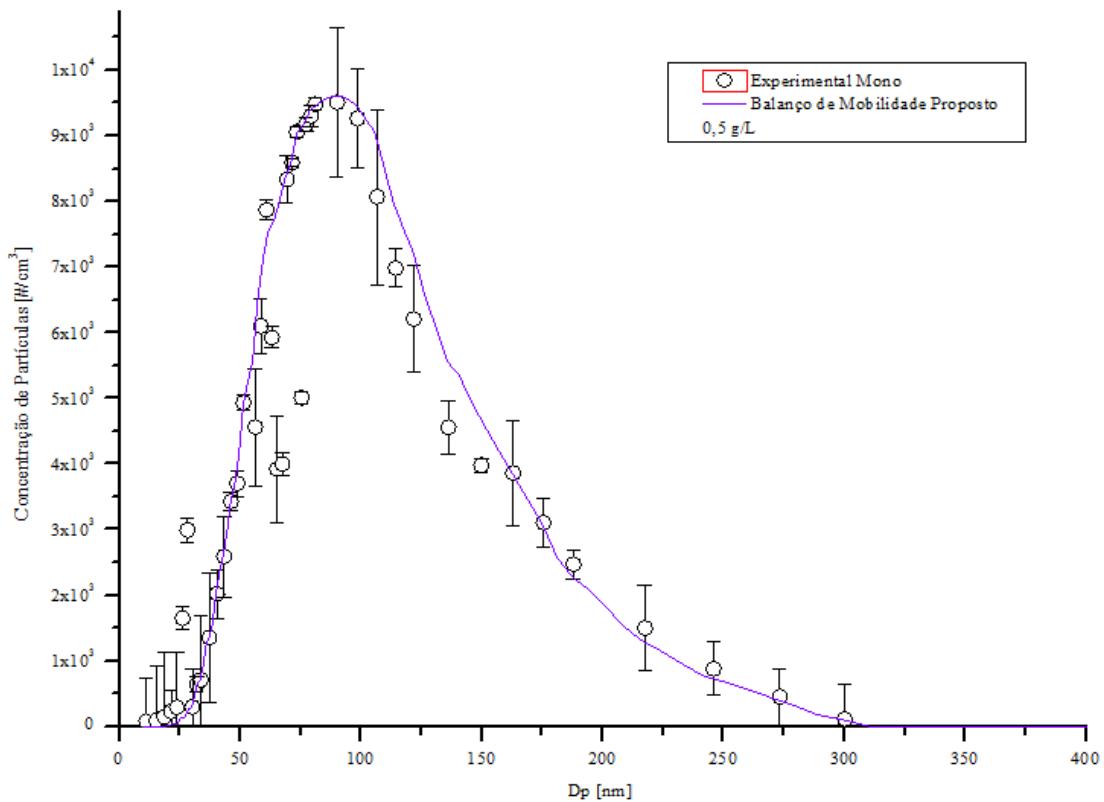


Figura 4.28 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol Monodisperso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 0,5 g/L.

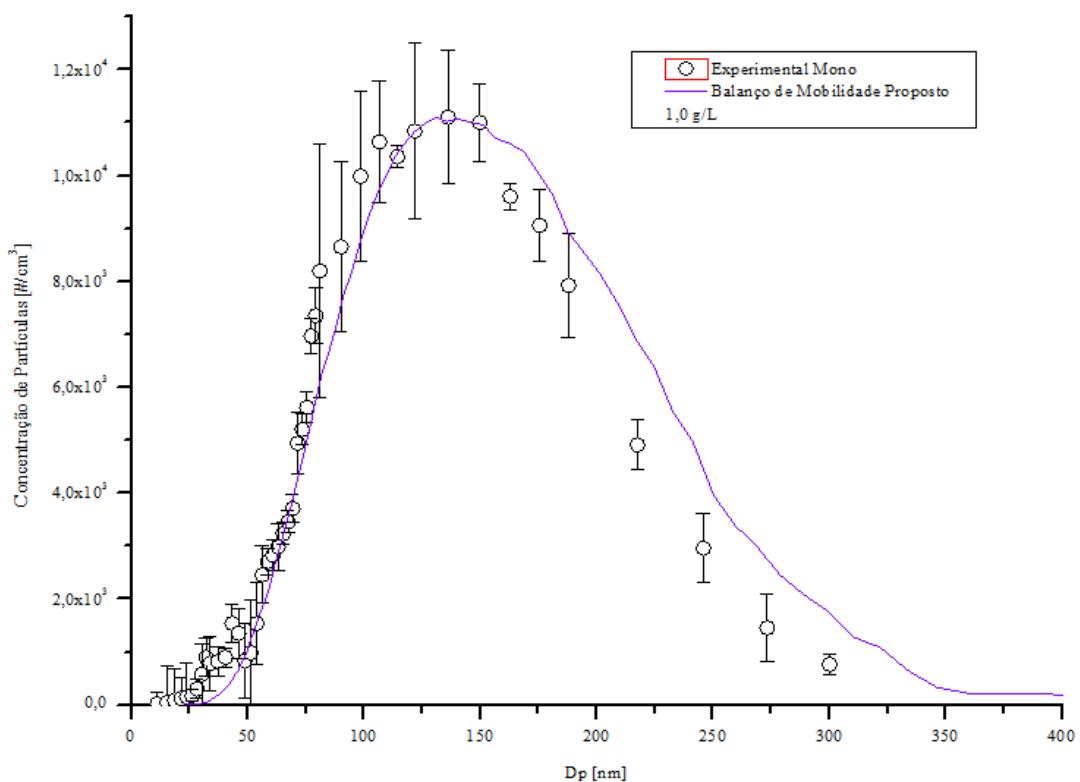


Figura 4.29 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol Monodisperso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 1,0 g/L.

O balanço de mobilidade proposto pela distribuição de cargas foi bem representativo para as correntes monodispersas das três concentrações de NaCl analisadas (0,1; 0,5 e 1 g/L). Houve um pequeno deslocamento entre as duas curvas observadas (teórico/experimental) para cada concentração. Este erro pode ter se dado pelo manuseio incorreto do contador de partículas ou dos demais equipamentos da unidade experimental, ou por conta dos instrumentos de medição usados não apresentarem a precisão requerida para o estudo de nanopartículas.

- Aerossol de excesso

A seguir serão apresentadas as curvas do balanço proposto, bem como os resultados experimentais da vazão de excesso. As Figuras 4.30 a 4.32 contém o balanço de distribuição de cargas para as diferentes concentrações do aerossol de excesso no DMA, 0,1; 0,5 e 1 g/L, respectivamente.

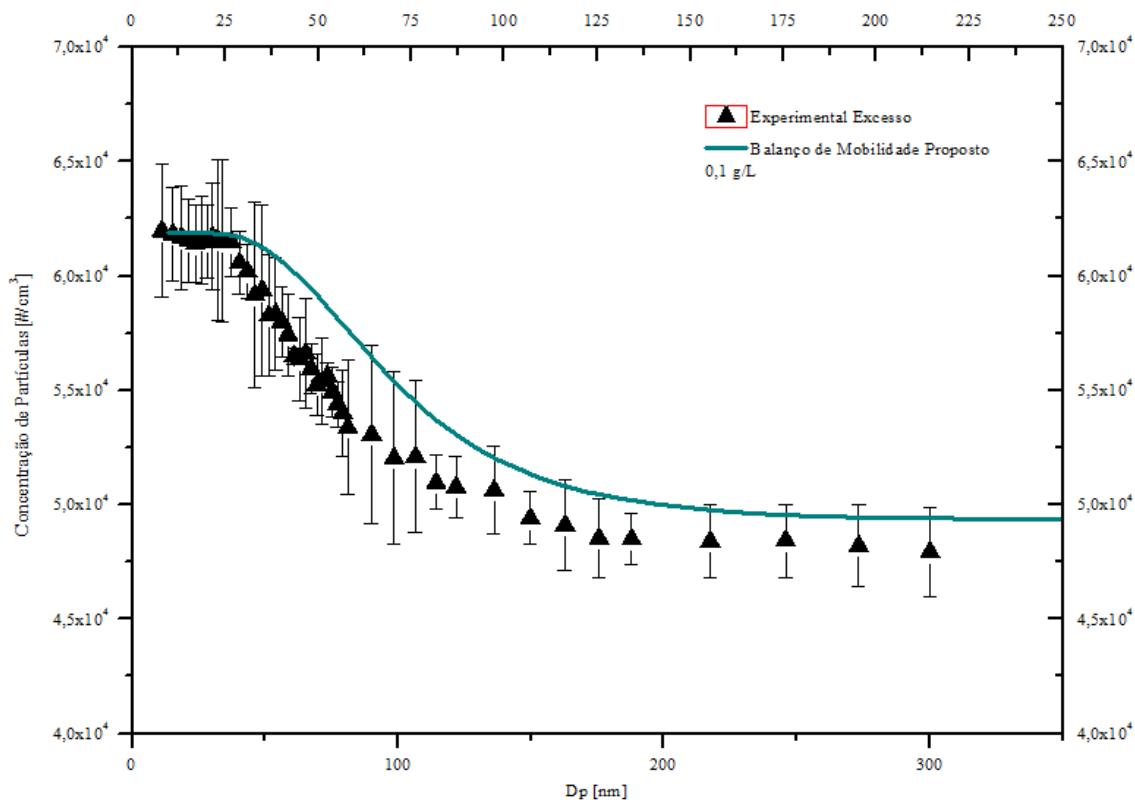


Figura 4.30 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol de Excesso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

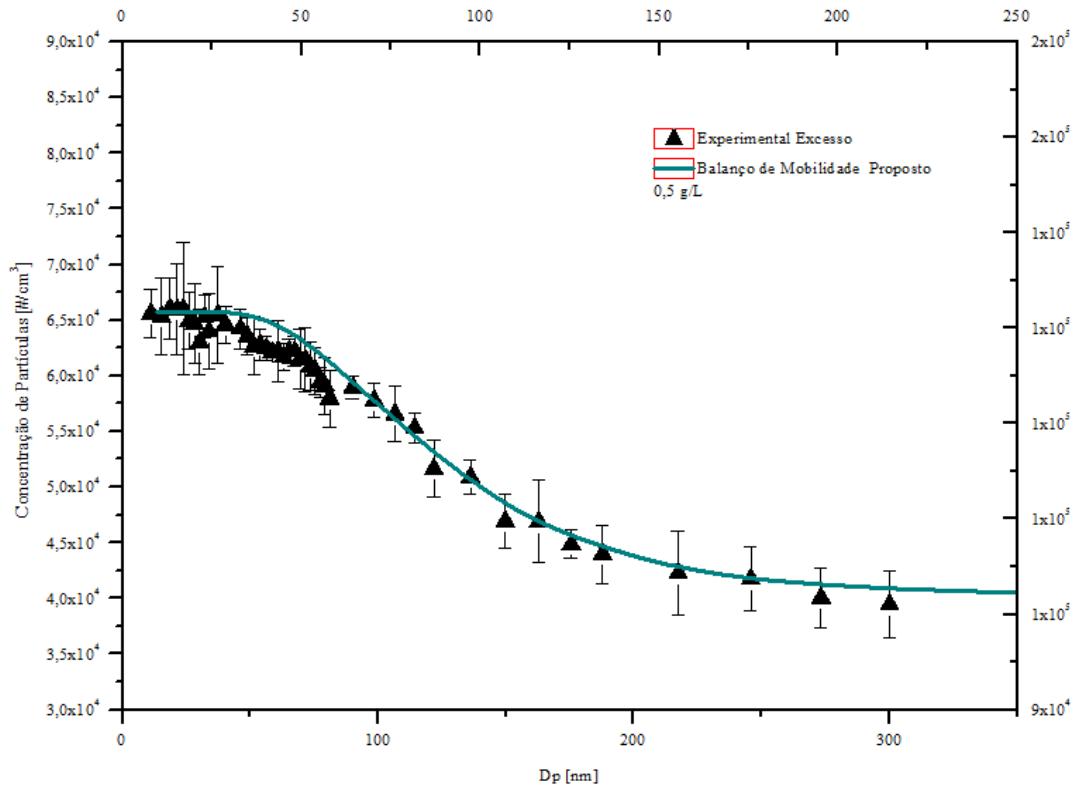


Figura 4.31 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol de Excesso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 0,5 g/L.

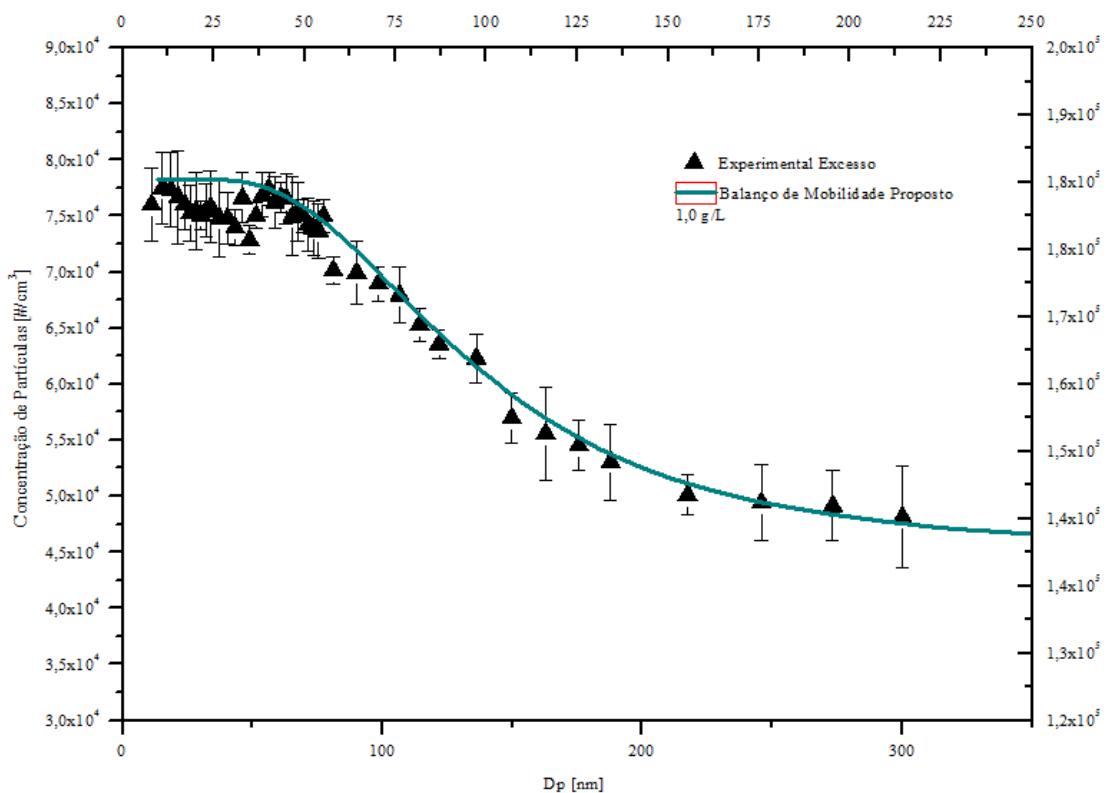


Figura 4.32 - Balanço de distribuição de cargas para o Aerossol de Excesso no DMA (pelo Modelo Proposto) utilizando a concentração de NaCl de 1,0 g/L.

Pode-se observar pela análise das Figuras 4.30; 4.31 e 4.32 que o balanço de mobilidade proposto nesta dissertação descreveu bem qualitativamente os dados para a corrente de excesso, mas apresenta diferenças significativas na quantidade de partículas, sendo da ordem de aproximadamente 10^2 . Este erro encontrado deve-se ao fato do contador de partículas ter uma limitação, a faixa de concentração abrangida por este equipamento é de 0 a 1.10^5 partículas cm^{-3} e no balanço de distribuição de cargas, encontrou-se uma concentração de até 10^7 partículas cm^{-3} na corrente de excesso.

Nas Figuras 4.30 a 4.32 foram consideradas duas escalas, a ordenada da esquerda e a abscissa de baixo foram referentes aos resultados experimentais, enquanto que a ordenada da direita e a abscissa superior referiram-se ao balanço de distribuição de cargas proposto. Essas escalas foram utilizadas para mostrar que a tendência do aerossol de excesso seguia o modelo proposto, ou seja, foi feito uma aproximação das curvas dos valores experimentais com os valores teóricos para melhor visualização.

5 - CONCLUSÕES

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões referentes ao estudo da mobilidade elétrica, sua aplicabilidade na classificação de nanopartículas, bem como o desempenho do DMA estudado. Ao final, serão apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

Após análise dos resultados experimentais e do balanço de mobilidade proposto, foi possível concluir que:

- ✓ Com o DMA construído na FEQUI/UFU e após testes preliminares com as cinco concentrações de NaCl estudadas, constatou-se que este equipamento era capaz de produzir correntes monodispersas; mostrando sua capacidade de classificação de nanopartículas;
- ✓ Observou-se que a concentração de partículas crescia com o aumento da concentração salina empregada, utilizando o atomizador comercial na geração de nanopartículas. Além disso, observou-se que o gerador produz uma concentração uniforme de nanopartículas com o tempo;
- ✓ Os ajustes realizados nos dados do aerossol monodisperso e de excesso descreveram qualitativamente os resultados, representando bem os valores experimentais.
- ✓ O balanço de mobilidade proposto pela distribuição de cargas foi bem representativo para as correntes monodispersas das três concentrações de NaCl analisadas (0,1; 0,5 e 1 g/L). Houve um pequeno deslocamento entre as duas curvas observadas (teórico/experimental) para cada concentração, este erro pode ter ocorrido pelo manuseio incorreto do contador de partículas ou dos demais equipamentos da unidade experimental, ou por conta dos instrumentos de medição usados não apresentarem a precisão requerida para o estudo de nanopartículas.
- ✓ O balanço de mobilidade proposto nesta dissertação descreve bem qualitativamente os dados para a corrente de excesso, mas apresenta diferenças significativas na quantidade de partículas, na ordem de 10^2 . Este erro encontrado deve-se ao fato do contador de partículas ter uma limitação, a faixa de concentração abrangida por este equipamento é de 0 a 1.10^5 partículas cm^{-3} e no balanço de distribuição de cargas, foi encontrado uma concentração de 10^7 partículas cm^{-3} na corrente de excesso.

5.1 Recomendações / Sugestões do Projeto

A seguir encontram-se listados alguns pontos relevantes para a operação da unidade de classificação de nanopartículas e sugestões para futuros testes:

- ✓ A principal dificuldade encontrada foi a de fixar as vazões de entrada e saída do DMA, pois as correntes de ar eram interligadas e, ao alterar uma vazão implicava na modificação da vazão de outra, mesmo que não fosse desejado;
- ✓ Foi necessário o uso do mini compressor, pois como a vazão de ar limpo entrava em uma proporção maior, dificultava a entrada do aerossol polidisperso, assim precisava ter um incremento na pressão deste aerossol para que o mesmo conseguisse adentrar no DMA com a vazão necessária;
- ✓ Como a sílica gel utilizada no interior do secador de difusão atingia o seu ponto de saturação em algumas horas de ensaio, era necessário a troca da mesma e a realização do mecanismo de secagem. Isto evitava possíveis oscilações nos valores de entrada do aerossol polidisperso por conta de excesso de umidade no aerossol gerado;
- ✓ Próximos passos:
 - Realizar ensaios com nanopartículas comerciais para calibração do DMA (ex. nanopartículas comerciais de poliestireno);
 - Realizar estudo de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) para controle do regime de escoamento (número de Reynolds) e definição de regiões com possíveis perturbações do escoamento;
 - Utilizar outras geometrias (ex. Nano-DMA) para novas análises da separação de nanopartículas;
 - Procurar trabalhar com outros valores de vazões de entrada e saída de aerossol, para verificar as alterações que ocorrem com o diâmetro da partícula coletada variando a tensão aplicada;
 - Realizar a diluição do aerossol de entrada após saída do atomizador comercial, para se ter uma contagem mais exata da concentração de partículas no aerossol de excesso (por conta da limitação do contador de partículas);
 - Utilizar/testar outro contador de partículas que abrange uma faixa de concentração maior que o do equipamento utilizado nesta dissertação;
 - Projeto e construção de um gerador de partículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARAL, C. D. Estudo da geração de nanopartículas a partir da atomização de soluções de cloreto de sódio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.
- BORSCHIVER, S; GUIMARÃES, T. N. S.; SILVA, F. C.; BRUM; P. R. C. Patenteamento em Nanotecnologia: Estudo do Setor de Materiais Poliméricos Nanoestruturados. Polímeros: Ciência e Tecnologia, São Carlos, v. 15, n.4, p. 245-248, out./nov. 2005. DOI: 10.1590/S0104-14282005000400007.
- BISKOS, G. Theoretical and Experimental Investigation of the Differential Mobility Spectrometer. Tese (Doutorado), Universidade de Cambridge, 2004.
- CHEN, D. R.; PUI, D. Y. H.; HUMMES, D.; FISSAN, H.; QUANT, F. R.; SEM, G. J. Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (nano-DMA). Journal of Aerosol Science, v. 29(5/6), p. 497-509, 1998.
- DALCIN, M.G. Geração de nanopartículas monodispersas em correntes gasosas. Universidade Federal de Uberlândia, 2013, Brasil. Tese de Doutorado.
- DULLIEN, F. A. L. Introduction to industrial gás cleaning, Academic Press, Inc. San Diego, 285p, 1989.
- FALAGUASTA, M. C. R. Estudo do desempenho de um precipitador eletrostático operando na captura de partículas submicrométricas e nanométricas. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2005.
- FERNANDES, M. F. M.; FILGUEIRAS, C. A. L. Um Panorama da Nanotecnologia no Brasil (e seus macro desafios). Revista Química Nova, São Paulo, v. 31, n. 8, p.2205-2213, out. 2008. DOI: 10.1590/S0100-40422008000800050.
- FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: Aspectos Gerais e Potencial de Aplicação em Catálise. Revista Química Nova, São Paulo, v. 32, n. 7, p.1860-1870, ago.2009. DOI: 10.1590/S0100-40422009000700033.
- FUCHS, N. A. The Mechanics of Aerosols. [S.l.: s.n.], 1964.
- GIODA, A.; GIODA, F. R. A Influência da Qualidade do Ar nas Doenças Respiratórias. Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE). Revista Saúde e Ambiente/Health and Environment Journal, v. 7, n. 1, jun. 2006.
- HE, M.; DHANIYALA, S. Experimental characterization of flowrate-dependent bipolar diffusion charging efficiencies of sub-50 nm particles. Journal of Aerosol Science 76, p.175-187, 2014.
- HEWITT, G. The charging of small particles for electrostatic precipitation. American Institute of Electrical Engineers Transactions, v. 76, p. 300-306, 1957.

- HINDS, W. C. *Aerosol Technology: properties, behavior and measurement of airborne particles*. 2. ed., New York: John Wiley & Sons, 1999, p.483.
- INTRA, P.; TIPPAYAWONG, N. Brownian diffusion effect on nanometer aerosol classification in electrical mobility spectrometer. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineering*, 2008.
- KNUTSON, E.; WHITBY, K. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications. *Journal of Aerosol Science*, v. 6, p. 443- 451, 1975.
- LIU, B.; PUI, D. Equilibrium bipolar charge distribution of aerosols. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 49, p. 305 - 312, 1974a.
- 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, 1974b.
- LIU, B.; PUI, D. Electrical neutralization of aerosols. *Journal of Aerosol Science*, v. 5, p. 465 - 472, 1974c.
- LIU, B.; PUI, D. On the performance of the electrical aerosol analyzer. *Journal of Aerosol Science*, v. 6, p. 249 - 264, 1975.
- LÜÖND, F.; SCHLATTER, J. Improved monodispersity of size selected aerosol particles with a new charging and selection scheme for tandem DMA setup. *Journal of Aerosol Science*, v. 62, p. 40 - 55, 2013.
- MATOS, L.; SANTOS, P.; BARBOSA, F. *As nanopartículas em Ambientes Ocupacionais*. São Mamede de Infesta, Portugal, 2011.
- NANDA, K. K; KRUIS, F. E. A radial differential mobility analyzer for the size-classification of gas-phase synthesized nanoparticles at low pressures. *Indian Institute of Science, Bangalore, India. Measurement Science and Technology* 2014.
- PALHARES, D. D. F. *Estudo da Produção de Nanopartículas em Correntes Gasosas*. Universidade Federal de Uberlândia, 2014, Brasil. Projeto de Graduação.
- PUI, D.Y.H; CHEN, D.R., Nanometer particles: a new frontier for multidisciplinary research. *Journal of Aerosol Science*, v.28, nº 4, p. 539 –554, 1997.
- QUINA, F. H. *Nanotecnologia e o Meio Ambiente: Perspectivas e Riscos*. Revista Química Nova, São Paulo, v. 27, n. 6, p. 1028-1029, nov./dez. 2004. DOI: 10.1590/S0100-40422004000600031.
- RODRIGUES, M. V., (2005), Determinação da carga eletrostática em aerossóis e seu efeito na filtração de gases, Tese de doutorado, 163p.
- SEOL, K.; YABUMOTO, J.; TAKEEUCHI, 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.

TOMA, H. E. Interfaces e Organização da Pesquisa no Brasil: da Química à Nanotecnologia. Revista Química Nova, São Paulo, v. 26, supl. 0, nov./dez. 2005. DOI: 10.1590/S0100-40422005000700010.

VIVAS, M. M. Cargadores de Aerosoles Submicrométricos: Cargador Bipolar Radiactivo de Baja Actividad y Cargador Unipolar Corona. Tese (Doutorado), Universidad Carlos III de Madrid, 2007.

ZHANG, S. H.; AKUTSU, Y.; RUSSELL, L. M.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Radial differential mobility analyzer. *Aerosol Science and Technology*, v. 23(3), p. 357 - 372, 1995.

ZOCCAL, J.V.M. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO₂ pelo Método do Precursor Polimérico. Tese (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.

WHITBY, K. T.; CLARK. Electric aerosol particle counting and size distribution measuring system for the 0.015 to 1 um size range. *Tellus*, v. 18, p. 573-586, 1966.

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.

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(3), p. 289-296, 1991.