



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



**PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MONODISPERSAS EM
AEROSSÓIS UTILIZANDO SEPARAÇÃO EM CAMPO
ELÉTRICO**

Thais Logetto Caetité Gomes

Uberlândia – MG

2018



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



**PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MONODISPERSAS EM
AEROSSÓIS UTILIZANDO SEPARAÇÃO EM CAMPO
ELÉTRICO**

Thais Logetto Caetité Gomes

Orientadores:

Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca

Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno

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

2018

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

G633p
2018 Gomes, Thais Logetto Caetité, 1991-
 Produção de nanopartículas monodispersas em aerossóis utilizando
separação em campo elétrico [recurso eletrônico] / Thais Logetto Caetité
Gomes. - 2018.

Orientadores: Fábio de Oliveira Arouca e João Jorge Ribeiro
Damasceno.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.di.2018.1190>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

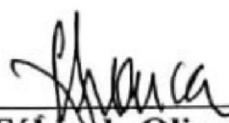
1. Engenharia química. 2. Aerossóis. 3. Nanopartículas -
Classificação. I. Arouca, Fábio de Oliveira, 1977- (Orient.). II.
Damasceno, João Jorge Ribeiro (Orient.). III. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

CDU: 66.0

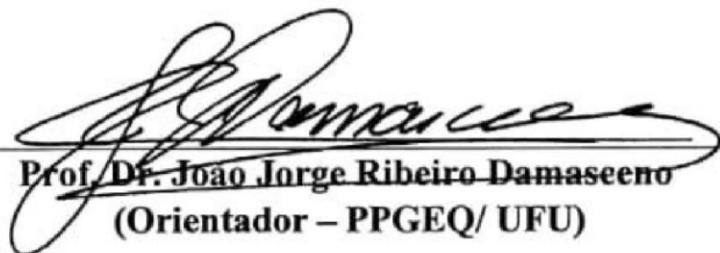
Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 12 DE JULHO DE 2018.

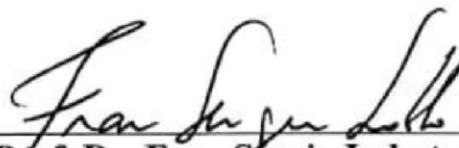
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca
(Orientador – PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno
(Orientador – PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. Fran Sergio Lobato
(PPGEM-UFU/PPGMO-UFG)



Dr. Marcelo Maia Ribeiro Damasceno
(FEMEC/UFU)

Dedico este trabalho aos meus pais, Gilberto e Madalena,
pelo amor e incentivo em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por ter me dado forças nos momentos difíceis e por ter me concedido a oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos meus pais, Gilberto e Madalena, pelo amor incondicional proporcionado ao longo de todos esses anos. Pessoas que sempre me incentivaram e apoiaram minhas decisões, sou eternamente grata por todos os sacrifícios e por tudo que fizeram em minha vida. Aos meus irmãos Victor e Igor, pelos conselhos, apoio, cumplicidade e por sempre acreditarem em meu potencial, obrigada pelo cuidado e carinho.

A toda minha família, meus sinceros agradecimentos, especialmente aos meus avós Otacílio, Dalva e Antônia e aos meus tios João Ângelo, Valfredo e Teódolo, que continuam olhando por mim e me dando forças aonde quer que estejam!

Ao meu namorado Rodolfo Brandão, que sempre esteve ao meu lado e nunca mediu esforços para me ajudar. Obrigada pelo carinho, compreensão, incentivo e paciência.

Aos meus orientadores, Fábio Arouca e Jorge Damasceno, expresse minha gratidão por confiarem em meu trabalho. Agradeço pelo apoio, conselhos e ensinamentos. Foram pessoas imprescindíveis para o meu crescimento acadêmico e pessoal.

Aos membros da banca examinadora, Fran Sérgio Lobato e Marcelo Damasceno, pelas valiosas contribuições para a melhoria desta dissertação.

As amigas e colegas de laboratório, Flávia, Nara, Suellen e Eduarda e as alunas de iniciação científica Isabella e Andressa, pelos agradáveis momentos de convivência, aprendizado e incentivo.

Aos meus amigos, Ana Cláudia, Rosi, Denes, Mirele, Léo e Lindelha, que mesmo distantes, tinham palavras de conforto e carinho para continuar a jornada.

Aos amigos formados durante o mestrado, Bruna, Fernanda, Érica, Olga, Luis, Rondinelli, Larissa e Roberta, agradeço por sempre estarem ao meu lado e por terem me encorajado em momentos de fraqueza. Meu mestrado foi muito mais leve e feliz com vocês!

Ao Ulysses da Oficina Mecânica da FEQ, que sempre me socorria quando algum equipamento parava de funcionar. Obrigada por toda ajuda prestada.

As porteiras do postinho Juliana e Silvânia, por serem tão gentis e divertidas! Sempre cuidando da nossa segurança.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade concedida. Aos secretários Cecília, Silvana e Silvino pelo profissionalismo e prestatividade.

Minha eterna gratidão a todos que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A persistência é o menor caminho do êxito.”
(Charles Chaplin)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE SÍMBOLOS	iv
RESUMO	vii
Capítulo 1 INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 NANOPARTÍCULAS.....	4
2.1.1 CONCEITO.....	4
2.1.2 APLICAÇÕES	5
2.1.3 EFEITOS.....	7
2.2 AEROSSOL	9
2.2.1 PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL.....	9
2.2.2 CARREGAMENTO ELÉTRICO DE AEROSSÓIS	14
2.2.3 IONIZAÇÃO DO GÁS	17
2.3 CLASSIFICADORES DE MOBILIDADE ELÉTRICA	19
2.3.1 CLASSIFICADOR DE PARTÍCULAS POR MOBILIDADE DE VARREDURA.....	20
2.3.2 ANALISADOR DE MOBILIDADE DIFERENCIAL	21
2.4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.4.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO DMA	23
2.4.2 COMPONENTES DA VELOCIDADE DA PARTÍCULA.....	25
2.4.3 CÁLCULO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS PRESENTES NO AEROSSOL MONODISPERSO.....	27
Capítulo 3 MATERIAL E MÉTODOS.....	32
3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL DO LONG-DMA.....	32
3.1.1 FILTROS DE PURIFICAÇÃO DE AR.....	33
3.1.2 ATOMIZADOR COMERCIAL	34
3.1.3 SECADOR DE DIFUSÃO.....	35
3.1.4 MEDIDORES DE VAZÃO	35
3.1.5 FONTE NEUTRALIZADORA E FONTE DE ALTA TENSÃO	36
3.1.6 CONTADOR DE PARTÍCULAS.....	36
3.1.7 ANALISADOR DE MOBILIDADE DIFERENCIAL	37
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	39
3.2.1 ESPESSURA DA FENDA DE CLASSIFICAÇÃO	39
3.2.2 SOLUÇÕES DE NaCl	39
3.2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O USO DO DMA.....	39

3.2.4 ANÁLISE DA ESTABILIDADE DE GERAÇÃO DE PARTÍCULAS PELO ATOMIZADOR COMERCIAL	41
3.3 UNIDADE EXPERIMENTAL E ANÁLISE DOS DADOS DO SMPS	41
Capítulo 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.1 PROJETO DO LONG-DMA	43
4.2 BALANÇO DE MOBILIDADE PROPOSTO PELA ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS.....	49
4.3 MEDIÇÃO DA ESPESSURA DA FENDA DE CLASSIFICAÇÃO DO LONG-DMA	51
4.4 ANÁLISE DA ESTABILIDADE DE GERAÇÃO DE PARTÍCULAS DO ATOMIZADOR COMERCIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	51
4.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO SMPS	52
4.6 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO LONG-DMA	56
4.6.1 VAZÃO DE PARTÍCULAS MONODISPERSAS OU AEROSSOL CLASSIFICADO....	56
4.6.2 VAZÃO DE EXCESSO OU VAZÃO DE PARTÍCULAS NÃO CLASSIFICADAS	59
4.6.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS	61
Capítulo 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	66
Capítulo 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sob ação da gravidade.....	10
Figura 2.2: Forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sobre a ação de uma força elétrica.	13
Figura 2.3: Distribuição de vazões no interior do DMA.	25
Figura 2.4: Área útil dentro do DMA.	26
Figura 2.5: Representação da função transferência do analisador de mobilidade.....	29
Figura 3.1: Unidade experimental de classificação de nanopartículas.....	33
Figura 3.2: Atomizador comercial.....	34
Figura 3.3: Analisador de Mobilidade Diferencial.....	37
Figura 3.4: Perspectiva interna do Long-DMA.....	38
Figura 3.5: Equipamento SMPS: (1) Classificador Eletrostático; (2) Impactador Inercial; (3) Long-DMA, (4) Contador de Partículas e (5) <i>software</i>	42
Figura 4.1: Diâmetros de partícula para diferentes tensões elétricas aplicadas no Long-DMA	44
Figura 4.2: Aumento da faixa de diâmetros como função de $d_p = f(\text{Tensão})$	46
Figura 4.3: Mobilidade elétrica das partículas em função do diâmetro para diferentes.....	47
Figura 4.4: Distribuição de probabilidades de cargas em função do diâmetro das partículas..	48
Figura 4.5: Fator de Escorregamento de Cunningham em função do Diâmetro da Partícula..	49
Figura 4.6: Classificação de nanopartículas por mobilidade elétrica.	50
Figura 4.7: Concentrações de partículas geradas pelo atomizador comercial em função do tempo para cada solução estudada.....	52
Figura 4.8: Concentrações de partículas no aerossol de entrada obtidas no SMPS para a concentração de NaCl de 0,1 g.L ⁻¹	54
Figura 4.9: Concentrações de partículas no aerossol de entrada obtidas no SMPS para a concentração de NaCl de 0,5 g.L ⁻¹	54
Figura 4.10: Concentrações de partículas no aerossol de entrada obtidas no SMPS para a concentração de NaCl de 1,0 g.L ⁻¹	55
Figura 4.11: Curvas de aerossol de entrada para as três diferentes concentrações de NaCl utilizadas.....	55
Figura 4.12: Valores da concentração de partículas no aerossol monodisperso proveniente do Long-DMA, para a concentração de NaCl de 0,1 g.L ⁻¹	57

Figura 4.13: Valores da concentração de partículas no aerossol monodisperso proveniente do Long-DMA, para a concentração de NaCl de 0,5 g.L ⁻¹	58
Figura 4.14: Valores da concentração de partículas no aerossol monodisperso proveniente do Long-DMA para a concentração de NaCl de 1,0 g.L ⁻¹	58
Figura 4.15: Valores da concentração de partículas no aerossol de excesso proveniente do Long-DMA para a concentração de NaCl de 0,1 g.L ⁻¹	60
Figura 4.16: Valores da concentração de partículas no aerossol de excesso proveniente do Long-DMA para a concentração de NaCl de 0,5 g.L ⁻¹	60
Figura 4.17: Valores da concentração de partículas no aerossol de excesso proveniente do Long-DMA para a concentração de NaCl de 1,0 g.L ⁻¹	61
Figura 4.18: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol monodisperso utilizando concentração de NaCl de 0,1 g.L ⁻¹	62
Figura 4.19: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol monodisperso utilizando concentração de NaCl de 0,5 g.L ⁻¹	62
Figura 4.20: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol monodisperso utilizando concentração de NaCl de 1,0 g.L ⁻¹	63
Figura 4.21: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol de excesso utilizando concentração de NaCl de 0,1 g.L ⁻¹	64
Figura 4.22: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol de excesso utilizando concentração de NaCl de 0,5 g.L ⁻¹	64
Figura 4.23: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol de excesso utilizando concentração de NaCl de 1,0 g.L ⁻¹	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Distribuição de carga de equilíbrio de Boltzmann em partículas de aerossol.	16
Tabela 2.2: Coeficientes do modelo de distribuição bipolar da fórmula de Wiedensohler.	18
Tabela 2.3: Distribuição de cargas de partículas de aerossol de acordo com as fórmulas de Wiedensohler.	19
Tabela 3.1: Relação entre pressão de entrada e taxa de saída do aerossol.	35
Tabela 4.1: Resultados dos cálculos de projeto provenientes do processo iterativo.	45
Tabela 4.2: Medidas da Espessura da Fenda de Classificação do DMA.	51
Tabela 4.3: Valores dos parâmetros do modelo lognormal para cada concentração de solução, referentes ao aerossol polidisperso.	53
Tabela 4.4: Valores dos parâmetros do modelo lognormal para cada concentração de solução, referentes ao aerossol monodisperso.	57
Tabela 4.5: Valores dos parâmetros do modelo logistic para cada solução de NaCl, referentes ao aerossol de excesso.	59

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

$a_{i,(n)}$	Coefficiente de aproximação	[-]
A	Área da seção transversal do DMA	[L ²]
A_i	Área da seção transversal do cilindro interno	[L ²]
A_e	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 médio 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 médio 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 ¹ L ¹ T ⁻² C ⁻¹]
e	Carga fundamental do elétron	[C ¹]
$f(n)$	Função da equação de Wiedensohler	[-]
F_D	Força de arraste	[M ¹ L ¹ T ⁻²]
F_E	Força elétrica	[M ¹ L ¹ T ⁻²]
F_G	Força da gravidade	[M ¹ L ¹ T ⁻²]
k	Constante de Boltzmann	[M ¹ L ² T ⁻² θ ⁻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 ⁻³ T ¹]
Q_{sh}	Vazão de invólucro de entrada	[L ⁻³ T ¹]
Q_{mono}	Vazão de aerossol monodisperso de saída	[L ⁻³ T ¹]
Q_{poly}	Vazão de aerossol polidisperso de entrada	[L ⁻³ T ¹]
r_e	Raio do cilindro externo	[L ¹]
r_i	Raio do cilindro interno	[L ¹]

Re	Número de Reynolds	[-]
t_f	Tempo que a partícula gasta para percorrer a distância L	[T ¹]
t_r	Tempo que a partícula gasta para percorrer a distância de r_e para r_i	[T ¹]
Re	Número de Reynolds	[-]
\bar{u}	Velocidade axial média da partícula	[L ¹ T ⁻¹]
v_{te}	Velocidade de eletrostática terminal	[L ¹ T ⁻¹]
v_{ts}	Velocidade de sedimentação terminal	[L ¹ T ⁻¹]
Z	Mobilidade elétrica	[M ¹ L ² T ⁻³ C ¹]
Z_i	Mobilidade elétrica dos íons	[M ¹ L ² T ⁻³ C ¹]
Z_p^*	Mobilidade elétrica da partícula na fenda	[M ¹ L ² T ⁻³ C ¹]
Z_{p1}	Limite inferior da mobilidade elétrica da partícula	[M ¹ L ² T ⁻³ C ¹]
Z_{p2}	Limite superior da mobilidade elétrica da partícula	[M ¹ L ² T ⁻³ C ¹]

Letras Gregas

λ	Caminho livre médio	[L ¹]
ΔZ_p	Largura da banda de mobilidade	[M ¹ L ² T ⁻³ C ¹]
ϵ_0	Permissividade o vácuo	[M ⁻¹ L ⁻³ T ² C ²]
μ	Viscosidade do fluido	[M ⁻¹ L ⁻¹ T ⁻²]
Ω	Função transferência	[-]

Caracteres Especiais

#	Número de partículas	[-]
---	----------------------	-----

Siglas

DMA	Analisador de Mobilidade Diferencial (<i>Differential Mobility Analyzer</i>)
DMS	Espectrômetro de Mobilidade Diferencial (<i>Differential Mobility Spectrometer</i>)
SMPS	Classificador de Partículas por Mobilidade de Varredura (<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>)
EAA	Analisador de Aerossol Elétrico (<i>Electrical Aerosol Analyser</i>)
EAS	Espectrômetro de Aerossol Elétrico (<i>Electrical Aerosol Spectrometer</i>)
EEPS	Classificador de Partículas por Máquina de Exaustão (<i>Engine Exhaust Particle Sizer</i>)

CPC	Contador de Partículas por Condensação (<i>Condensation Particle Counter</i>)
CNC	Contadores de Núcleos de Condensação (<i>Condensation Nuclei Counter</i>)
UCPC	Contador de Partículas Ultrafinas por Condensação (<i>Ultrafine Condensation Particle Counter</i>)
ISO	Organização Internacional de Normalização (<i>International Organization for Standardization</i>)
WHO	Organização Mundial de Saúde (<i>World Health Organization</i>)

RESUMO

A ampla variedade de aplicações de materiais particulados na indústria moderna, aliada as crescentes preocupações a respeito dos seus riscos potenciais à saúde humana e ao meio ambiente, impulsionaram estudos relacionados à produção, controle e classificação de nanopartículas. Analisadores de Mobilidade Diferencial ou DMAs (*Differential Mobility Analyzers*) são equipamentos comumente utilizados para a classificação de nanopartículas polidispersas em aerossóis. A geometria típica de um DMA consiste em dois cilindros concêntricos. No cilindro interno são aplicadas diferentes tensões elétricas negativas, enquanto o cilindro externo é aterrado, gerando um campo elétrico entre eles. As nanopartículas positivas são atraídas pelo cilindro interno, descrevendo diferentes trajetórias axiais. Aquelas que apresentam estreita faixa de mobilidade elétrica são coletadas por uma pequena fenda de classificação, a partir da qual obtém-se o aerossol monodisperso. Os analisadores comerciais são equipamentos que possuem preço muito elevado no mercado, o que acaba limitando a sua utilização. Por isso, este trabalho teve como objetivo avaliar o desempenho de um classificador de mobilidade elétrica de torre longa (Long-DMA), projetado e construído na FEQ/UFU, para a classificação de nanopartículas polidispersas de aerossóis disponíveis. O equipamento consiste em dois cilindros concêntricos de aço inoxidável, de forma que o cilindro interno era energizado por uma fonte de alta tensão, enquanto o cilindro externo era aterrado. O aerossol polidisperso utilizado nos experimentos era gerado pela atomização da solução de NaCl, que foi empregada nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1 g.L⁻¹. Um balanço de mobilidade foi proposto, baseado na distribuição de cargas de Wiedensohler, a fim de estimar as distribuições teóricas de tamanhos de nanopartículas dos aerossóis monodisperso e de excesso. Com a realização dos procedimentos experimentais constatou-se que o Long-DMA foi capaz de produzir aerossóis monodispersos para todas as concentrações salinas avaliadas, evidenciando o seu potencial para a classificação de nanopartículas. As comparações entre os resultados experimentais e teóricos mostraram que o balanço de mobilidade proposto conseguiu descrever de forma satisfatória as distribuições referentes ao aerossol monodisperso, principalmente para a solução menos concentrada. Vale ressaltar que o custo do equipamento projetado foi de aproximadamente 10% do valor do equipamento comercial, o que representa uma grande vantagem para a sua utilização.

Palavras-chave: Aerossóis, Classificação de Nanopartículas, Analisadores de Mobilidade Elétrica, DMA.

ABSTRACT

The wide range of applications of particulate materials in modern industry, allied with growing concerns about its potential risks to human health and the environment have boosted studies related to the production, control and classification of nanoparticles. Differential Mobility Analyzers (DMAs) are equipment commonly used for the classification of polydisperse nanoparticles in aerosols. The typical geometry of a DMA consists in two concentric cylinders. In the inner cylinder are applied different negative electrical voltages, while the outer cylinder is grounded, generating an electric field between them. Positive nanoparticles are attracted by the inner cylinder, describing different axial trajectories. Those that present a narrow range of electric mobility are collected by a small classification slot, from which the monodisperse aerosol is obtained. Commercial analyzers are equipment that have very high prices in the market, which ends up limiting its use. The aim of this study was to evaluate the performance of a Long Differential Mobility Analyzer (Long-DMA), designed and built at FEQ/UFU, for the classification of polydisperse nanoparticles of available aerosols. The equipment consists of two concentric stainless steel cylinders, so that the inner cylinder was energized by a high voltage source while the outer cylinder was grounded. The polydisperse aerosol used in the experiments was generated by the atomization of the NaCl solution, with concentrations of 0,1; 0,5 and 1 g.L⁻¹. A mobility balance was proposed, based on the Wiedensohler charge distribution, in order to estimate the theoretical distributions of nanoparticles sizes of monodisperse and excess aerosols. With the accomplishment of the experimental procedures it was verified that the Long-DMA was able to produce monodisperse aerosols for all the saline concentrations evaluated, evidencing its potential for the classification of nanoparticles. Comparisons between the experimental and theoretical results showed that the proposed mobility balance was able to describe satisfactorily the distributions related to monodisperse aerosol, especially for the less concentrated solution. It is worth mentioning that the cost of the designed equipment was approximately 10% of the commercial equipment value, which represents a great advantage for its use.

Keywords: Aerosols, Nanoparticle Classification, Electrical Mobility Analyzers, DMA.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Suspensões de partículas sólidas ou líquidas em um meio gasoso, conhecidas como aerossóis, podem ser representadas por diferentes fenômenos, tais como a formação das nuvens, poeira, fumaça e *sprays* pressurizados (HINDS, 1999). As tecnologias de aerossóis produzem milhões de toneladas de produtos particulados a cada ano. Sua síntese é uma importante etapa para o desenvolvimento no campo da nanotecnologia, fornecendo uma rota eficiente para a produção de nanopartículas, possibilitando o controle sobre o seu tamanho, composição, estrutura e morfologia (FLAGAN, 2008).

As nanopartículas podem ser encontradas na natureza, sendo provenientes, por exemplo, de rochas vulcânicas e poeiras de minerais e também podem ser geradas a partir de atividades humanas, como a emissão de gases industriais. Estas apresentam diâmetro na escala nanométrica e, devido à sua elevada área superficial, frequentemente exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas em relação às partículas macroscópicas (QUINA, 2004). Em função de suas características únicas, as nanopartículas têm sido aplicadas em diversas áreas tecnológicas, tais como na fabricação de catalisadores e membranas seletivas, revestimento de superfícies, sensores de gás, fibras e filmes ópticos, estocagem de informação eletrônica/magnética, aditivos para o controle de propriedades termofísicas e reológicas, dentre outras (AMARAL, 2010; WANG et al., 2005).

De acordo com Quina (2004), as nanopartículas apresentam uma natureza dualista do ponto de vista científico, as mesmas características que as tornam interessantes em relação as aplicações tecnológicas, podem ser indesejáveis quando essas são liberadas no meio ambiente. O tamanho dessas partículas facilita a sua difusão e transporte na atmosfera, em águas e em solos, ao passo que dificulta sua remoção por técnicas usuais de filtração (OBERDÖRSTER et al., 2005). De modo geral, sabe-se muito pouco sobre a biodisponibilidade, biodegradabilidade e toxicidade de novos nanomateriais (QUINA, 2004).

Embora os seres humanos tenham sido expostos aos aerossóis ao longo de seus estágios evolutivos, houve um aumento substancial em sua geração no último século devido à ações antropológicas, tornando imprescindível o conhecimento sobre os seus riscos potenciais (ELSAESSER e HOWARD, 2012). Quando inaladas, as

nanopartículas são eficientemente depositadas por mecanismos difusionais em todas as regiões do trato respiratório. O seu pequeno tamanho facilita a captação pelas células vivas, atingindo alvos sensíveis, tais como a medula óssea, gânglios linfáticos, baço, sistema nervoso e coração (OBERDÖRSTER et al., 2005).

A necessidade de medir aerossóis aumentou de forma significativa em diferentes áreas incluindo poluição do ar, saúde pública, ciência atmosférica, nanotecnologia e fabricação de produtos químicos e farmacêuticos. Engenheiros ambientais e higienistas industriais, por exemplo, realizam medições de aerossóis para assegurar que a população e os operários não sejam expostos ao material particulado em níveis de concentração indesejáveis, enquanto os cientistas atmosféricos medem aerossóis com o intuito de entender sua influência no clima terrestre (COLBECK e LAZARIDIS, 2014).

O tamanho da partícula é um importante parâmetro para a predição do comportamento de aerossóis. Quando estas apresentam mesmo tamanho, o aerossol é denominado monodisperso, sendo extremamente raro na natureza (COLBECK e LAZARIDIS, 2014). A maioria dos aerossóis, portanto, são polidispersos e podem apresentar partículas com diâmetros que variam em duas ou mais ordens de grandeza (HINDS, 1999). Devido à essa ampla variedade de tamanhos e à forte dependência das propriedades dos aerossóis com o diâmetro das partículas, é essencial medir e classificar o tamanho das mesmas bem como produzir nanopartículas monodispersas, a fim de avaliar e compreender o seu comportamento.

Aerossóis monodispersos são úteis para diversas aplicações, como por exemplo, para o estudo da dependência entre tamanho de partícula e suas propriedades, testes em filtros, calibração de instrumentos de medição de aerossóis, testes experimentais para a validação de modelos e estudos biomédicos, sendo dessa forma, fundamental para a realização de diversas pesquisas (AREFIN et al., 2017; LIND et al., 2010; BOFFA e PFENDER, 1973).

Do ponto de vista teórico e experimental, o estudo de nanopartículas de aerossóis apresenta grandes complexidades associadas ao seu tamanho reduzido, o que dificulta a sua caracterização através das técnicas convencionais. Segundo Biskos (2004), uma grande variedade de espectrômetros de aerossóis são descritos na literatura e estão disponíveis comercialmente. Cada instrumento mede e classifica partículas com base em algumas propriedades específicas (por exemplo, mobilidade elétrica, diâmetro aerodinâmico, massa de partículas, emissão fotoelétrica, etc.) que estão relacionadas com o tamanho. Para partículas com diâmetro inferior a 1 μm , a análise por mobilidade

elétrica tem se mostrado mais eficaz na medição de espectro de aerossol, comparada as outras técnicas.

Analisadores de Mobilidade Diferencial ou DMAs (do termo em inglês *Differential Mobility Analyzers*) são equipamentos comumente utilizados para a classificação de nanopartículas polidispersas de aerossóis, a partir da geração de nanopartículas monodispersas. A configuração típica de um DMA consiste em dois eletrodos cilíndricos concêntricos. No cilindro interno são aplicadas diferentes tensões elétricas, enquanto o cilindro externo é aterrado, gerando um campo elétrico na região anular formada entre eles. Um fluxo de aerossol contendo nanopartículas polidispersas carregadas é introduzido adjacente ao eletrodo externo e um fluxo de ar de diluição (isento de partículas) é inserido próximo ao eletrodo interno. A ação do campo elétrico faz com que as partículas sejam atraídas ou repelidas pelo eletrodo interno, de acordo com suas cargas elétricas. As partículas positivas, por exemplo, podem atingir diferentes posições ao longo do comprimento do eletrodo interno, a depender de sua mobilidade elétrica e da intensidade do campo. Aquelas que possuem estreita faixa de mobilidade elétrica, passam por uma pequena fenda de classificação, a partir da qual obtém-se o aerossol monodisperso.

O DMA é uma das principais tecnologias utilizadas para a caracterização da distribuição de tamanho de nanopartículas em aerossóis. Entretanto, o elevado custo e complexidade desse equipamento têm sido fatores limitantes para o seu uso, apesar de possibilitar o monitoramento em tempo real da concentração de partículas com faixas de tamanho específicas e inatingíveis por outras tecnologias (FLAGAN, 2008).

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho foi produzir nanopartículas monodispersas em correntes gasosas utilizando o Long-DMA, projetado e construído na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, com o intuito de promover a classificação e separação de nanopartículas de aerossóis polidispersos disponíveis, através da utilização de um equipamento com menor custo em relação ao equipamento comercial.

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;
- ✓ Avaliar o desempenho do atomizador comercial;
- ✓ Avaliar o balanço de mobilidade proposto, baseado na distribuição de cargas de Wiedensohler (1988).

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão literária sobre a definição, aplicações, efeitos, propriedades e classificação de nanopartículas de aerossóis, bem como os conceitos fundamentais a respeito do funcionamento do DMA e os trabalhos mais relevantes relacionados a esse assunto.

2.1 NANOPARTÍCULAS

2.1.1 CONCEITO

As nanopartículas são partículas microscópicas que possuem diâmetro na escala nanométrica, sendo formadas por diferentes processos químicos, físicos ou biológicos (AMARAL, 2010). Estas podem ser derivadas de fenômenos naturais, como as erupções vulcânicas e erosões ou podem ser libertadas na atmosfera como resultado de atividades humanas, como os processos de combustão interna dos veículos automotivos e emissões de gases industriais, e ainda podem ser sintetizadas pelo homem, sendo denominadas nanopartículas engenheiradas, a exemplo dos nanotubos e os pontos quânticos (FIGUEIREDO, 2012).

As nanopartículas podem ser divididas em várias categorias a depender de sua morfologia, tamanho e propriedades químicas. Baseado em suas características físicas e químicas, algumas das classes mais conhecidas são: fulerenos, nanopartículas metálicas, cerâmicas, poliméricas e de semicondutores (KHAN et al., 2017).

Na literatura são citadas diferentes definições a respeito da faixa de tamanho das nanopartículas. Segundo Preining (1998), as partículas devem apresentar o sufixo nano quando possuírem diâmetro menor que 20 nm e superior a 1 nm, uma vez que, abaixo desse valor não existem mais partículas e sim, átomos e moléculas. Em contrapartida, outros trabalhos relacionam as nanopartículas a outros limites superiores de tamanho, como Pui e Chen (1997) e Falaguasta (2005), que as classificaram como abaixo de 50 nm e Amaral (2010) que as considerou inferiores a 1000 nm.

Em 2016, a *International Organization for Standardization* (ISO) definiu a nanopartícula como um nano-objeto que possui três dimensões externas na faixa de 1 a 100 nm.

Apesar da definição dada pela ISO, ainda não existe um consenso científico a respeito do limite superior da distribuição de tamanho das nanopartículas. Alguns autores reportam o valor de 100 nm, enquanto outros adotam o limite de 50, 40 ou até mesmo 1000 nm. Essas diferentes abordagens podem estar associadas à transição das propriedades das partículas, que ocorre gradualmente em uma faixa de tamanho, dependendo da temperatura e da sua composição química (WANG et al., 2005).

Neste trabalho foram consideradas nanopartículas aquelas que possuíam diâmetro inferior a 500 nm, uma vez que o interesse principal do estudo estava associado apenas à classificação de tamanho de nanopartículas, desprezando possíveis diferenças entre as propriedades das mesmas.

2.1.2 APLICAÇÕES

Materiais constituídos por partículas nanométricas apresentam melhorias significativas em suas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas, que são desejáveis em muitas aplicações na engenharia (CHEN et al., 1998). As nanopartículas possuem propriedades físicas e químicas únicas derivadas da elevada relação entre sua área superficial e volume. Com isso, elas se diferenciam das partículas macroscópicas de mesma composição por apresentarem maior reatividade química, atividade biológica e ação catalisadora. O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais (QUINA, 2004).

Na área de informática, o uso de nanoestruturas de origem biológica pode oferecer uma estratégia alternativa para a fabricação de dispositivos microeletrônicos. A nanotecnologia também vem aprimorando o desenvolvimento de *displays* (como, por exemplo, monitores de computador ou *displays* dobráveis de plástico que podem ser lidos como uma folha de papel) que, além de serem mais leves e possuírem melhor definição, apresentam as vantagens da ausência de metais tóxicos na sua fabricação e de terem um consumo menor de energia (QUINA, 2004).

A nanotecnologia também pode contribuir significativamente para a proteção ambiental e climática, economizando matérias-primas, energia e água, bem como reduzindo os gases de efeito estufa e os resíduos perigosos. De acordo com Quina

(2004), as três principais áreas nas quais pode-se esperar grandes benefícios provenientes da nanotecnologia são:

- Na prevenção de poluição ou dos danos indiretos ao meio ambiente. Por exemplo, o uso de nanomateriais catalíticos pode aumentar a eficiência e a seletividade de processos industriais, resultando em um aproveitamento mais eficiente de matérias-primas, com menor consumo de energia e redução da produção de resíduos indesejáveis;
- No tratamento ou remediação de poluição. A elevada área superficial das nanopartículas lhes confere, em muitos casos, excelentes propriedades de adsorção de metais e substâncias orgânicas. Logo, a remoção de poluentes pode ser facilitada pelo seu uso, como por exemplo, em processos de tratamento de efluentes industriais e de águas e solos contaminados;
- Na detecção e monitoramento da poluição. A nanotecnologia possibilita a fabricação de sensores cada vez menores, mais seletivos e sensíveis para a detecção e monitoramento de poluentes orgânicos e inorgânicos no meio ambiente.

O uso de nanomateriais, portanto, possibilita certos benefícios ambientais e efeitos de sustentabilidade. Segundo Zhang (2003), partículas de ferro em nanoescala representam uma geração de tecnologias de remediação ambiental que podem fornecer soluções econômicas para alguns dos mais desafiadores problemas de limpeza ambiental. Estas partículas possuem elevada área e reatividade superficial, sendo muito eficazes para a transformação e desintoxicação de uma ampla variedade de contaminantes ambientais comuns, como solventes orgânicos clorados, pesticidas organoclorados e bifenilos policlorados.

Para aplicações medicinais, a nanotecnologia atua como uma ferramenta potencial em vários campos, tais como em diagnósticos, terapias e abordagens inovadoras para tratamento e prevenção de doenças. A terapia medicamentosa e a terapia gênica são as principais técnicas a utilizar materiais nanométricos para curar pacientes com doenças crônicas. Outras aplicações importantes para a área são: marcação biológica fluorescente, biochips nanoscópicos, materiais de substituição óssea, tecidos antimicrobianos, tecnologia microcirúrgica, dentre outros (PUROHIT et al., 2017).

Na odontologia as nanopartículas desempenham um papel cada vez mais importante através da sua incorporação em alguns produtos, a exemplo das resinas

nanoparticuladas que apresentam maior resistência à degradação na cavidade bucal em relação às resinas tradicionais, o que contribui para a longevidade das restaurações (SCHMALZ et al., 2017). Outra contribuição para área foi dada pelos pesquisadores Osorio et al. (2018), que propuseram a utilização de nanogéis à base de zinco para o tratamento da hipersensibilidade dentinária devido à sua erosão a partir de ácidos, que provocam dor intensa. As nanopartículas de zinco se mostraram eficazes, proporcionando a oclusão total dos túbulos dentinários e uma redução quase completa do fluxo de fluido, além de produzirem melhorias nas propriedades mecânicas da dentina.

Além das várias outras aplicações de nanopartículas, em potencial e em uso, muitas ainda devem ser desenvolvidas, dado o grande interesse por essa área de pesquisa.

2.1.3 EFEITOS

Não há dúvida de que a nanotecnologia oferece a perspectiva de grandes avanços que permitam melhorar a qualidade de vida e ajudar a preservar o meio ambiente. Entretanto, como qualquer área tecnológica que faz uso intensivo de novos materiais e substâncias químicas, ela traz consigo alguns riscos (QUINA, 2004).

Com o rápido desenvolvimento econômico e consumo energético, o material particulado se tornou o principal poluente nas áreas urbanas devido às grandes quantidades de partículas nanométricas emitidas inadvertidamente para a atmosfera. Estas têm recebido atenção considerável em relação aos seus impactos na qualidade do ar, saúde humana, visibilidade atmosférica e no clima global.

Segundo Soysal (2017) e Purohit et al. (2017), as nanopartículas podem causar maiores danos à saúde humana e ao meio ambiente do que as partículas macroscópicas de mesma composição química. Por apresentarem maior biodisponibilidade, os nanomateriais são mais facilmente absorvidos pelas células, órgãos e tecidos. Portanto, preocupações a respeito dos seus riscos potenciais tornaram-se cada vez mais crescentes.

Há alguns anos foi documentado que as partículas ultrafinas podem provocar inflamação alveolar e causar doenças cardiovasculares, sendo capaz de levar a vítima a óbito. Exposições a longo prazo aos materiais particulados foram correlacionadas com muitos tipos de câncer, tais como no trato digestivo superior, órgãos digestórios acessórios, pulmão e mama. Em contrapartida, as exposições a curto prazo induzem a

hipometilação do DNA, levando ao aumento de respostas inflamatórias e vasculares, bem como o aumento da pressão arterial humana (SOYSAL et al., 2017). De acordo com a *World Health Organization* (WHO), o limite crítico para a exposição de um ano e de um dia ao material particulado, com diâmetro abaixo de 2,5 μm , foi estimado em 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e 25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente. Da mesma forma, para material particulado com diâmetro inferior a 10 μm , os limites críticos foram de 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente.

Segundo Wong et al. (2016), em virtude da sua excelente capacidade adsortiva, as nanopartículas têm potencial para transportar materiais tóxicos. Emissões provenientes da geração de energia e dos transportes automotivos são as principais fontes de hidrocarbonetos carcinogênicos e metais pesados em material particulado. Uma vez liberados no ambiente, estes podem ser absorvidos pelas plantas e microrganismos, causando alterações na cadeia alimentar e, conseqüentemente, prejudicando a saúde dos seres humanos e animais. A exposição prolongada ao material particulado tem sido associada à mortalidade principalmente por causas cardiopulmonares.

Vários processos ambientais são alterados devido ao acúmulo de material particulado. Khanna et al. (2008), por exemplo, ao estudarem a produção de nanofibras de carbono, descobriram que a sua contribuição para o aquecimento global, depleção da camada de ozônio e toxicidade ambiental ou humana pode ser até 100 vezes maior por unidade de peso do que os materiais convencionais como alumínio, aço e polipropileno. Outros autores reportam que estas nanofibras também podem ser prejudiciais para o desenvolvimento de plantas tornando-as mais vulneráveis à absorção de poluentes.

A identificação dos perigos causados pelas nanopartículas não é simples, uma vez que partículas de mesma composição química e com tamanhos, cargas ou formas diferentes, podem apresentar toxicidades completamente distintas (ELSAESSER e HOWARD, 2012). Visto que a exposição excessiva ao material particulado resulta em efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, o seu monitoramento e estudo são cada vez mais necessários para uma melhor compreensão científica e implementação de medidas que amenizem os seus impactos.

2.2 AEROSSOL

O aerossol pode ser definido, na sua forma mais simples, como uma porção de partículas sólidas ou líquidas, em uma faixa de tamanho entre 1 nm a 100 μm , suspensas em um gás. Uma variedade de fenômenos envolve os aerossóis, tais como poeira, vapor, fumaça, névoa, nuvens e poluição atmosférica. Embora a palavra seja popularmente utilizada para se referir a produtos de *spray* pressurizado, é o termo científico universalmente aceito para definir partículas em suspensão em meio gasoso (HINDS, 1999).

Para a caracterização do aerossol são necessárias informações a respeito da sua composição química, morfologia e espectro de tamanho de partículas. A obtenção do espectro depende do tamanho e da concentração de partículas.

O tamanho da partícula é um dos parâmetros mais importantes para descrever o comportamento de aerossóis, estando diretamente associado à suas propriedades físicas e químicas. Esse parâmetro não é fácil de ser definido e geralmente é expresso em termos de partícula esférica equivalente. A concentração de partículas no aerossol pode ser representada em termos de massa ou número. A distinção entre estas concentrações é muito importante, uma vez que amostras típicas de aerossol polidisperso possuem massas totalmente diferentes e espectro numérico ponderado. As medidas de concentração em massa são muito úteis para partículas maiores que 1 μm . Já para aquelas com tamanho submicrométrico, a concentração numérica é mais comumente utilizada (BISKOS, 2004).

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

2.2.1 PROPRIEDADES DAS PARTÍCULAS DE AEROSSOL

De acordo com Biskos (2004), duas das mais importantes propriedades das partículas de aerossóis para a caracterização do analisador de mobilidade diferencial são a mobilidade mecânica e elétrica. Dessa forma, os próximos parágrafos realizarão uma breve descrição a respeito das mesmas.

2.2.1.1 MOBILIDADE MECÂNICA

A mobilidade de uma partícula pode expressar a sua capacidade de mover-se em um gás de suspensão ou em um campo de força específica (BISKOS, 2004). Segundo Vivas (2007), o conceito de mobilidade mecânica é derivado de uma análise da Lei de Stokes. Esta lei está associada à força de arrasto (F_D) experimentada por objetos esféricos que se movem no seio de um fluido viscoso em regime laminar de baixos números de Reynolds. Em geral, a lei é válida para partículas esféricas pequenas (abaixo de 0,2 mm) que se movem a baixas velocidades, sendo por isso aplicada ao estudo de aerossóis.

A Lei de Stokes pode ser representada pela Equação 2.1.

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

sendo d_p o diâmetro da partícula, v_t a sua velocidade terminal e μ a viscosidade do fluido.

Quando uma partícula sofre a ação da gravidade no seio de um gás em repouso, seu movimento opõe-se à força de arrasto ou de resistência do gás, F_D , a qual atua na mesma direção e sentido oposto ao da força gravitacional, F_G , conforme ilustrado na Figura 2.1.

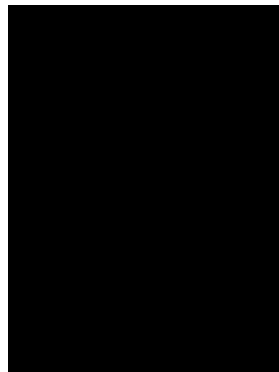


Figura 2.1: Forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sob ação da gravidade.

No momento em que as forças de arrasto e da gravidade entram em equilíbrio, a partícula cai a uma velocidade constante, denominada velocidade terminal de sedimentação (v_{ts}), que pode ser determinada pela Equação 2.2.

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

A mobilidade mecânica de uma partícula (B) é definida pela razão entre a velocidade terminal de sedimentação e a força de arrasto de Stokes, sendo representada pela Equação 2.3.

$$B = \frac{1}{3\pi\mu d_p}, \text{ para } d_p > 1 \text{ }\mu\text{m.} \quad (2.3)$$

A lei de Stokes assume que a velocidade relativa do gás sobre a superfície da esfera é zero. Esta suposição não é satisfeita para partículas pequenas, cujos tamanhos sejam próximos ao caminho livre médio do gás, uma vez que estas sedimentam mais rapidamente do que o previsto pela lei, devido ao deslizamento do gás sobre a superfície da partícula. Este erro tende a ser significativo para partículas menores do que 1 μm . Em 1910, Cunningham desenvolveu 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 o valor da força de arrasto (VIVAS, 2007), conforme apresentado na Equação 2.4.

$$F_D = \frac{3\pi\mu v_{ts} d_p}{C}. \quad (2.4)$$

O parâmetro C pode ser expresso em função do número de Knudsen da partícula (K_n), como mostrado na Equação 2.5.

$$C = 1 + K_n \left[1,115 + 0,471 \exp\left(\frac{-0,596}{K_n}\right) \right]. \quad (2.5)$$

Partículas de aerossol são constantemente bombardeadas em várias direções por um grande número de moléculas de gás. Quando uma partícula é muito maior do que o caminho livre médio molecular do gás (distância média percorrida por uma molécula entre colisões sucessivas) o fluxo do meio gasoso pode ser descrito como contínuo. No entanto, à medida que o tamanho da partícula se torna menor, aproximadamente abaixo de 1 μm , as colisões individuais apresentam uma influência relativamente maior no movimento da partícula. Em caso extremo, no qual o tamanho da partícula é menor do que o caminho livre médio molecular, a partícula pode deslizar através do vazio existente entre as moléculas do gás antes de se colidir com outra molécula em seu caminho. Isso é chamado de regime de deslizamento ou de moléculas livres e pode

ocorrer em qualquer sistema de aerossol para partículas pequenas à pressão atmosférica ou, para partículas maiores onde a pressão estática local seja significativamente menor do que a atmosférica (KULKARNI et al., 2011).

A caracterização do comportamento da partícula em relação ao gás ocorre através da análise do valor do número de Knudsen, K_n . Este relaciona o caminho livre médio molecular do gás (λ) com o diâmetro da partícula, d_p , conforme apresentado na Equação 2.6. Se $K_n \ll 1$, a partícula será muito maior que o caminho livre médio e enxergará o gás como um meio contínuo. Por outro lado, se $K_n \gg 1$, a partícula possui tamanho da mesma ordem de grandeza das moléculas do gás ou encontra-se num meio muito rarefeito, representando o regime de moléculas livres (FALAGUASTA, 2005).

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

O caminho livre médio depende do tamanho e da velocidade das moléculas do gás consideradas. Como essas quantidades são imensuráveis, os conceitos da teoria cinética dos gases são utilizados e este pode ser determinado segundo a Equação 2.7.

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

sendo P e T a pressão e a temperatura do sistema gasoso, M a massa molecular, R a constante universal dos gases e μ a viscosidade.

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 é igual a 0,0651 μm (FALAGUASTA, 2005).

Assim, a mobilidade mecânica pode ser obtida segundo a Equação 2.8.

$$B = \frac{C}{3\pi\mu d_p}, \text{ para } d_p < 1\mu\text{m}. \quad (2.8)$$

2.2.1.2 MOBILIDADE ELÉTRICA

O movimento induzido de partículas por forças eletrostáticas constitui a base para importantes tipos de equipamentos de limpeza de ar e instrumentos de medição e

amostragem de aerossóis, a partir dos quais essas forças são aplicadas para precipitar ou redirecionar partículas com tamanhos específicos (HINDS, 1999).

Na mecânica de aerossóis, o efeito eletrostático mais importante é a força exercida sobre uma partícula carregada quando esta encontra-se em um campo elétrico. A força elétrica (F_E), a qual atua na mesma direção do campo (E), é proporcional à intensidade do mesmo e à carga da partícula, como mostrado na Equação 2.9.

$$F_E = neE, \quad (2.9)$$

em que n é o número de cargas elementares e e a carga elementar. A velocidade da partícula resultante desta força pode ser determinada de uma maneira similar ao caso anterior, em que a força de arrasto do gás se opõe ao movimento da partícula, atuando na mesma direção e sentido oposto ao campo elétrico, conforme ilustrado na Figura 2.2 (VIVAS, 2007).

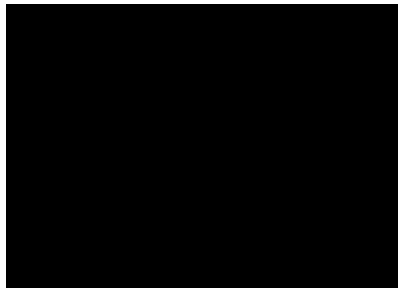


Figura 2.2: Forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sobre a ação de uma força elétrica.

Quando as forças elétrica e de arrasto se equilibram, a partícula se desloca a uma velocidade constante, denominada velocidade terminal eletrostática, v_{te} , a qual pode ser determinada a partir da Equação 2.10.

$$v_{te} = \frac{neEC}{3\pi\mu d_p}. \quad (2.10)$$

Esta última equação pode ser descrita em termos da mobilidade mecânica, como apresentado na Equação 2.11.

$$v_{te} = neEB. \quad (2.11)$$

A mobilidade elétrica de uma partícula (Z_p) é definida como a razão entre a velocidade terminal da partícula em um campo elétrico e a intensidade deste, conforme a Equação 2.12.

$$Z_p = \frac{v_{te}}{E}. \quad (2.12)$$

Substituindo a Equação 2.10 na Equação 2.12, a mobilidade elétrica pode ser dada pela Equação 2.13.

$$Z_p = \frac{neC}{3\pi\mu d_p}. \quad (2.13)$$

Com isso, as mobilidades mecânica e elétrica podem ser relacionadas segundo a Equação 2.14.

$$Z_p = neB. \quad (2.14)$$

2.2.2 CARREGAMENTO ELÉTRICO DE AEROSSÓIS

Segundo Falaguasta (2005), o processo de carregamento de partículas pode ocorrer a partir de dois mecanismos principais denominados carregamento por campo e carregamento por difusão. O carregamento por campo é comumente atribuído às partículas com diâmetro acima de 1 μm e, o carregamento por difusão, para aquelas menores que 0,4 μm . Na faixa compreendida entre estes valores, ambos os mecanismos apresentam efeitos significativos.

Levando em consideração que o carregamento por difusão é predominante para a faixa de tamanho de partículas estudadas neste trabalho, apenas este método de carregamento de aerossóis será abordado, sendo descrito a seguir.

2.2.2.1 CARREGAMENTO POR DIFUSÃO

O carregamento por difusão é um dos métodos mais utilizados para o carregamento de partículas de aerossol. Além de sua importância em aplicações industriais e na física atmosférica, o fenômeno é de grande interesse na tecnologia de medição de aerossóis por análise de mobilidade elétrica (VIVAS, 2007; BISKOS 2004).

De acordo com Hinds (1999), este mecanismo de carregamento é o resultado de colisões aleatórias entre íons e partículas, decorrentes do movimento browniano (movimento térmico aleatório devido à energia cinética de íons e partículas). Por meio das colisões, os íons acabam se aderindo as partículas e estas adquirem sua carga. O

processo de carregamento por difusão não depende de um campo elétrico externo e, a uma primeira aproximação, não depende do material das partículas, podendo ser caracterizado como unipolar ou bipolar dependendo da polaridade dos íons no gás.

a) Carregamento por difusão unipolar

No carregamento por difusão unipolar, o aerossol interage com gases que contêm 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, reduzindo a velocidade do carregamento, isto é, reduzindo a probabilidade de colisões íon-partícula. Enquanto 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, contudo, ela nunca chega a ser nula (VIVAS, 2007).

b) Carregamento por difusão bipolar

O carregamento por difusão bipolar ocorre quando o aerossol interage com gases que contêm íons positivos e negativos. Partículas inicialmente neutras (sem cargas) adquirem cargas elétricas pela colisão com os íons, enquanto as partículas carregadas perdem sua carga lentamente principalmente pela atração de íons com carga oposta. Como resultado da competição entre esses processos de carga e neutralização, um estado de carga de equilíbrio é atingido, sendo formado por partículas neutras e aquelas carregadas positiva e negativamente (VIVAS, 2007). As frações de partículas positivas e negativas são comparáveis e comumente utiliza-se a lei de Boltzmann para predizer a distribuição de cargas (WIEDENSOHLER e FISSAN, 1991).

Distribuição de carga de equilíbrio de Boltzmann

Segundo Hinds (1999) a carga mínima que uma partícula de aerossol pode ter é zero, entretanto, esta condição é raramente atingida devido as colisões aleatórias existentes entre as partículas e os íons presentes no gás. As interações entre os íons e as partículas eventualmente permitem alcançar um estado de carregamento de equilíbrio, chamado distribuição de carga de equilíbrio de Boltzmann, distribuição de carga de equilíbrio bipolar ou estado estacionário.

A Tabela 2.1 representa a distribuição de carga de equilíbrio de Boltzmann em partículas de aerossol, na qual são apresentadas as porcentagens de partículas para um

dado tamanho e carga específica. Verifica-se que a distribuição é simétrica em relação a zero, isto é, a fração de partículas com cargas positivas é igual a fração daquelas que apresentam cargas negativas. O número médio de cargas indicado na tabela corresponde à média ponderada calculada sem considerar o sinal das cargas.

Tabela 2.1: Distribuição de carga de equilíbrio de Boltzmann em partículas de aerossol (HINDS, 1999).

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	4,2	4,2	4,2	4,0	35,4

A distribuição de equilíbrio de Boltzmann só é válida quando a mobilidade dos íons positivos e negativos são similares e suas concentrações numéricas são iguais. Entretanto, as suas mobilidades são diferentes, uma vez que os íons negativos (elétrons) possuem tamanho menor do que os íons positivos, apresentando dessa forma, uma mobilidade maior, conduzindo a uma distribuição de cargas levemente assimétrica. A partir dos dados publicados na literatura, os valores médios de mobilidades elétricas de íons positivos e negativos são de $Z_i^+ = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $Z_i^- = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Estes valores foram considerados apropriados no estudo da ciência atmosférica e dos aerossóis (VIVAS, 2007).

Baseado nas aproximações de Gunn e Fuchs, Wiedensohler (1988) propôs uma solução analítica para o cálculo da distribuição de carga bipolar para aerossóis em toda a faixa de tamanhos submicrométricos. As equações propostas são utilizadas para

predizer a distribuição de cargas no estado estacionário de carregadores comerciais de referência e devido à sua importância serão mostradas ao longo dos próximos tópicos.

2.2.3 IONIZAÇÃO DO GÁS

De acordo com Vivas (2007), a ionização do gás é um processo físico ou químico, a partir do qual é possível produzir íons, átomos ou moléculas carregadas eletricamente, devido ao excesso ou falta de elétrons em relação a um átomo ou molécula neutra. Os processos físicos geralmente consistem em remover os elétrons de um átomo ou molécula neutra quando fornecida a energia necessária, conhecida como energia de ionização. Isto é possível sob forma de energia térmica, por exemplo com chamas, radiações ionizantes (luz ultravioleta, raios-X, fontes radioativas tipo alfa- α , beta- β ou gama- γ), aplicando campos elétricos fortes (descargas coronas) ou bombardeando uma amostra com partículas. Deste modo, uma partícula com carga positiva é gerada além do elétron liberado.

Os carregadores radioativos bipolares são comumente utilizados para o carregamento de partículas de aerossóis pela interação com gases ionizados, adquirindo uma distribuição de carga estacionária. Segundo Hernandez-Sierra et al. (2003), estes dispositivos atuarão como um "carregador elétrico" quando as partículas iniciais estiverem majoritariamente sem carga elétrica, e como um "neutralizador elétrico" quando a maioria das partículas apresentarem um excesso de cargas comparadas com o estado de equilíbrio. Devido a este último processo, os dispositivos carregadores bipolares também são conhecidos como neutralizadores.

Para tentar predizer a distribuição de carga estacionária, como por exemplo no neutralizador da TSI, os fabricantes utilizam o modelo proposto por Wiedensohler (1988), já que suas equações levam em consideração as diferenças nas mobilidades dos íons positivos e negativos.

A fórmula analítica de Wiedensohler, Equação 2.15, reproduz com boa precisão as distribuições de carga calculadas numericamente por Fuchs para partículas de tamanhos no intervalo de 1 nm a 1 μ m e cargas de 0, ± 1 e ± 2 .

$$f(n) = 10^{\left\{ \sum_{i=0}^5 a_{i,n} [\log(d_p)]^i \right\}} \quad (2.15)$$

Na equação acima, $f(n)$ representa a fração de partículas com n unidades de carga elementar 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.

$a_{i,n}$	$n = -2$	$n = -1$	$n = 0$	$n = +1$	$n = +2$
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 estados de carga mais elevados, Wiedensohler assumiu a expressão de Gunn, dada pela Equação 2.16.

$$f(n) = \frac{e}{\sqrt{4\pi^2 \varepsilon_0 d_p kT}} \exp \left\{ \frac{- \left[n - \frac{2\pi\varepsilon_0 d_p kT}{e^2} \ln \left(\frac{Z_i^+}{Z_i^-} \right) \right]^2}{2 \frac{2\pi\varepsilon_0 d_p kT}{e^2}} \right\}, \quad (2.16)$$

sendo $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ farad.m⁻¹; $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹; $T = 298,15$ K e $Z_i^+ / Z_i^- = 0,875$.

Dessa forma, a Equação 2.15 é válida para partículas com faixa de diâmetro entre 1 a 1000 nm e $n = -1, 0, +1$, bem como para a faixa de diâmetro compreendida entre 20 a 1000 nm com $n = -2, +2$. Já a Equação 2.16, é indicada para partículas na faixa de diâmetro entre 70 a 1000 nm com carga +3 ou carga superior. Esses intervalos existem porque, para tamanhos inferiores a 20 nm, as partículas podem transportar no máximo uma carga elementar e, para tamanhos menores do que 70 nm, as partículas carregam no máximo duas cargas elementares. Na Tabela 2.3 são apresentados os valores da distribuição de carga de partículas carregadas bipolarmente, que foram propostos por Wiedensohler (VIVAS, 2007).

Tabela 2.3: Distribuição de cargas de partículas de aerossol de acordo com as fórmulas de Wiedensohler (VIVAS, 2007).

d_p (nm)	f_n (%)									
	-3	-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	0,37	5,61	27,93	42,59	21,38	3,17	0,17			
150	1,68	9,54	27,90	34,76	21,49	5,53	0,75	0,05		
200	3,40	12,11	26,41	29,91	20,43	7,19	1,53	0,18	0,01	
250	5,07	13,65	24,65	26,55	19,11	8,21	2,27	0,40	0,05	
300	6,49	14,50	22,98	24,06	17,83	8,78	2,91	0,67	0,11	
500	9,80	14,90	18,16	18,18	14,03	8,91	4,40	1,73	0,54	0,83
750	11,05	13,72	15,15	14,52	11,56	8,04	4,96	2,55	1,13	1,99
1000	11,13	12,61	13,85	12,35	10,39	7,54	5,00	2,93	1,54	2,86

2.3 CLASSIFICADORES DE MOBILIDADE ELÉTRICA

Um grande número de espectrômetros de aerossóis são descritos na literatura e estão comercialmente disponíveis. Cada instrumento mede e classifica partículas a partir de algumas propriedades específicas (mobilidade elétrica, diâmetro aerodinâmico, massa de partículas, emissão fotoelétrica, etc.) que estão relacionadas com o seu tamanho. Infelizmente, não é possível medir partículas na faixa inteira de tamanhos (0,001-100 μm) usando uma única técnica e, em muitos casos, é necessária a utilização de diferentes instrumentos. No entanto, para aquelas com tamanho inferior a 1 μm , a forma mais eficaz para medir o espectro de aerossóis é por análise de mobilidade elétrica (BISKOS, 2004).

Os classificadores de mobilidade elétrica separam partículas carregadas de aerossol com base na sua capacidade de migração, através de um fluxo de ar limpo, dentro de um campo elétrico. Os designs desses classificadores vão desde simples placas paralelas até geometrias radiais mais complexas. No entanto, os mais comuns apresentam configurações anulares, a partir dos quais a amostra move-se axialmente enquanto é submetida a um campo elétrico radial (BISKOS, 2004).

Dentre os instrumentos disponíveis para medições de partículas por mobilidade elétrica, podem ser citados: *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS), *Differential Mobility Analyzer* (DMA), *Electrical Aerosol Analyser* (EAA), *Electrical Aerosol Spectrometer* (EAS) e *Engine Exhaust Particle Sizer* (EEPS). Embora todos sejam projetados para medir distribuições de tamanho de aerossol usando os mesmos princípios, cada instrumento apresenta aplicações específicas, dependendo da faixa de tamanho e concentração de partículas a serem medidas, bem como do tempo de resposta e resolução espectral necessária.

Os próximos tópicos fornecerão uma descrição mais detalhada a respeito dos instrumentos SMPS e DMA, que foram utilizados para a realização do trabalho.

2.3.1 CLASSIFICADOR DE PARTÍCULAS POR MOBILIDADE DE VARREDURA

O SMPS é um equipamento capaz de fornecer a concentração numérica de partículas nanométricas por faixas de tamanhos, diretamente do aerossol, através de amostragens *online*, sendo amplamente utilizado para a medição do espectro de aerossol na faixa de tamanho entre 3 a 1000 nm (BISKOS, 2004).

A série de espectrômetros SMPS disponibiliza uma medição de elevada precisão da distribuição de tamanho de partículas, sendo utilizados como padrão de referência no desenvolvimento e fabricação de novos equipamentos. Estes espectrômetros consistem em uma configuração sequencial de um carregador de difusão bipolar (ou tradicionalmente denominado neutralizador), um DMA e um Contador de Partículas por Condensação (CPC – *Condensation Particle Counter*). Além de possuir um Impactador Inercial e um *software* para aquisição de dados. A seleção do DMA e do CPC específicos delimitam os intervalos de medida do equipamento. Todos os SMPSs utilizam uma técnica rápida e contínua, eliminando interrupções na distribuição por tamanho de partículas (AMARAL, 2010).

O princípio de funcionamento do SMPS baseia-se em uma técnica de detecção por mobilidade elétrica, que possibilita a medição da distribuição de tamanho de partículas. Primeiramente, o aerossol polidisperso e neutralizado passa pelo impactador, disposto na entrada do espectrômetro, para que as partículas maiores que o limite de detecção sejam removidas por impactação inercial. Sequencialmente, as partículas seguem para o DMA, onde são separadas de acordo com a 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 contador de partículas, a partir do qual são feitas as medidas de concentração (ZOCCAL, 2010).

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

2.3.2 ANALISADOR DE MOBILIDADE DIFERENCIAL

O DMA foi originalmente desenvolvido para a geração de partículas monodispersas para a calibração de instrumentos de medição de aerossóis, como apresentado no trabalho de Liu e Pui (1974), no qual foram utilizados aerossóis monodispersos de NaCl para a calibração de um Contador de Núcleos de Condensação (CNC – *Condensation Nuclei Counter*). Segundo estes autores, quando o tamanho e a concentração de partículas de aerossóis são conhecidos com um grau de precisão suficientemente elevado, estes podem ser facilmente empregados como padrões.

Foi no trabalho de Knutson e Whitby (1975) que o DMA foi inicialmente utilizado para a medição da distribuição de tamanho de partículas de aerossóis. O analisador empregado no estudo era formado por um arranjo de dois cilindros coaxiais com duas vazões de entrada e duas de saída. No trabalho foi demonstrado, teoricamente, que as trajetórias das partículas no interior do DMA, quando submetidas a um campo elétrico, são governadas por uma única equação diferencial exata de primeira ordem. Além disso, foi determinada uma expressão para a função de transferência, que está intimamente relacionada com o desempenho de classificação do analisador. Os autores também propuseram duas aplicações para o DMA, a primeira seria na determinação da distribuição de mobilidade e a segunda, na determinação do tamanho e da concentração de partículas em aerossóis polidispersos na faixa de tamanho entre 0,005 a 1 μm .

Os DMAs têm sido construídos em diferentes geometrias. Até o momento, a geometria mais comum é dada pelo DMA cilíndrico (CDMA), no qual a classificação ocorre pelo fluxo axial do aerossol polidisperso entre dois cilindros concêntricos. A classificação também pode ser realizada utilizando um fluxo radial entre eletrodos de disco paralelos, no denominado DMA radial (RDMA). Este analisador foi desenvolvido

por Zhang et al. (1995), que para o estudo do seu desempenho, utilizaram esferas de látex de poliestireno padrão e partículas de aerossol na faixa de tamanho entre 3 a 200 nm nos testes experimentais. Segundo os autores, o RDMA apresenta uma construção mais simples que o CDMA clássico, por reduzir o número de peças de precisão que devem ser usinadas, resultando em um instrumento mais compacto, relativamente leve e de baixo custo. Os resultados obtidos evidenciaram que o RDMA tem uma alta eficiência de transmissão (0,85-0,90 na faixa de tamanho de 3-10 nm), ou seja, baixa perda de partículas no dispositivo e alta resolução para as partículas ultrafinas, sendo uma vantagem em relação ao CDMA.

Embora geometrias retangulares apareçam na literatura, os efeitos de borda reduzem a resolução desses DMAs, sendo pouco utilizados. Os analisadores continuam passando por um rápido desenvolvimento na comunidade de pesquisa, de modo que o termo “analisador de mobilidade diferencial” não se refere a um instrumento específico, mas sim a uma ampla classe de dispositivos (FLAGAN, 2008). Para fins de simplificação, o termo DMA será associado à geometria cilíndrica.

Winklmayr et al. (1991) desenvolveram o DMA-Vienna, com entrada tangencial do aerossol no interior da região anular formada entre os cilindros concêntricos, proporcionando uma distribuição mais uniforme das partículas e conseqüentemente, minimizando perdas por difusão. Este sistema foi projetado para classificação de partículas na faixa de 3 a 150 nm de diâmetro.

Kousaka et al. (1986) investigaram, teórica e experimentalmente, os efeitos da difusão browniana na classificação de partículas ultrafinas de aerossóis em DMAs com diferentes comprimentos e para diferentes vazões de entrada. Os autores observaram que as perdas difusionais foram significativas para diâmetros de partícula menores do que 20 nm, sendo o seu valor aumentado com a diminuição do tamanho. Além disso, foi concluído que as perdas difusionais são reduzidas quando o tempo de residência do aerossol a ser classificado é pequeno. Isso pode ser obtido pela utilização de analisadores com menores comprimentos e pelo aumento da vazão total através do dispositivo.

Dalcin (2013) projetou e construiu um Long-DMA de baixo custo para a classificação de nanopartículas de NaCl. No trabalho foi proposto um modelo de distribuição de cargas baseado na teoria de Wiedensohler (1988), no qual foram

contabilizadas para cada corrente de aerossol monodisperso, todas as partículas de diâmetro específico e carga + 1. Na corrente de excesso foram contabilizadas partículas neutras e aquelas com diâmetro superior aos das partículas coletadas. Já as partículas negativas, admitiu-se que ficaram retidas na parede do cilindro externo, devido à repulsão. A partir do Long-DMA projetado, foi possível obter correntes de aerossol monodisperso. O modelo proposto mostrou-se representativo quantitativamente em relação aos resultados experimentais referentes as correntes monodispersas.

Hontañón e Kruis (2009) projetaram e desenvolveram o HF-DMA, um analisador operado a elevadas vazões de aerossol, capaz de classificar nanopartículas na faixa de tamanho de 3 a 30 nm a uma vazão nominal de 100 L.min⁻¹, com uma resolução comparável à do Nano-DMA da TSI. No trabalho realizado, foi possível obter nanopartículas monodispersas de até 30 nm com concentrações numéricas entre 10⁴ e 10⁵ #.cm⁻³ (partículas por centímetro cúbico) em um fluxo de aerossol de 90 L.min⁻¹. Com isso, os autores concluíram que o rendimento de nanopartículas monodispersas em fase gasosa foi melhorado em duas ordens de grandeza em relação ao dos Nano-DMAs existentes. Além disso, o estudo demonstrou a viabilidade de utilização de DMAs em grande escala, por lidar com vazões de aerossol muito superiores do que aquelas empregadas em escalas laboratoriais, sem que haja qualquer perda de desempenho.

Várias pesquisas têm sido realizadas no intuito de melhorar o desempenho dos analisadores de mobilidade elétrica bem como diminuir seus custos de fabricação. Para isto, é de fundamental importância conhecer os seus princípios de funcionamento, que serão descritos a seguir.

2.4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.4.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO DMA

O DMA classifica partículas de acordo com suas mobilidades elétricas. Para isso, sua estrutura consiste essencialmente em dois eletrodos cilíndricos metálicos concêntricos. O eletrodo interno é mantido a uma tensão negativa controlada, variando entre 1 V a 10 kV e o eletrodo externo é eletricamente aterrado, possibilitando a geração

de um campo elétrico entre os mesmos. Conforme ilustrado na Figura 2.3, o analisador apresenta duas vazões de entrada e duas vazões de saída. As vazões de entrada são conhecidas como vazão de aerossol polidisperso (Q_{poly}), que adentra o DMA próximo à parede interna do cilindro externo, e vazão do ar de invólucro ou diluição (Q_{sh}), que é isenta de partículas e penetra o analisador ao redor do cilindro interno. Com isso, o ar de diluição força o aerossol polidisperso a percorrer axialmente a região anular entre os eletrodos, sem que haja perturbação entre esses dois fluxos laminares (INTRA e TIPPAYAWONG, 2008), de forma a evitar a ressuspensão de partículas.

As correntes de saída representam a vazão de aerossol monodisperso (Q_{mono}), formada pelo aerossol classificado, e a vazão de excesso (Q_{exc}), que abrange todas as partículas não classificadas pela fenda e que não ficaram retidas no eletrodo interno.

Conforme a sua polaridade, as partículas carregadas podem aproximar-se ou afastar-se do eletrodo central submetido à uma tensão negativa, enquanto as neutras não são afetadas pelo campo elétrico. Partículas positivamente carregadas depositam-se no cilindro interno em diferentes posições axiais a depender da sua mobilidade elétrica, das vazões no interior do dispositivo, da geometria do DMA e da tensão aplicada. Partículas que possuem alta mobilidade elétrica são coletadas na parte superior do cilindro interno, enquanto aquelas com mobilidades mais baixas, atingem a região inferior da coluna. Partículas com estreita faixa de mobilidade elétrica saem na corrente de aerossol monodisperso através de uma pequena fenda circular localizada na parte inferior do cilindro interno.

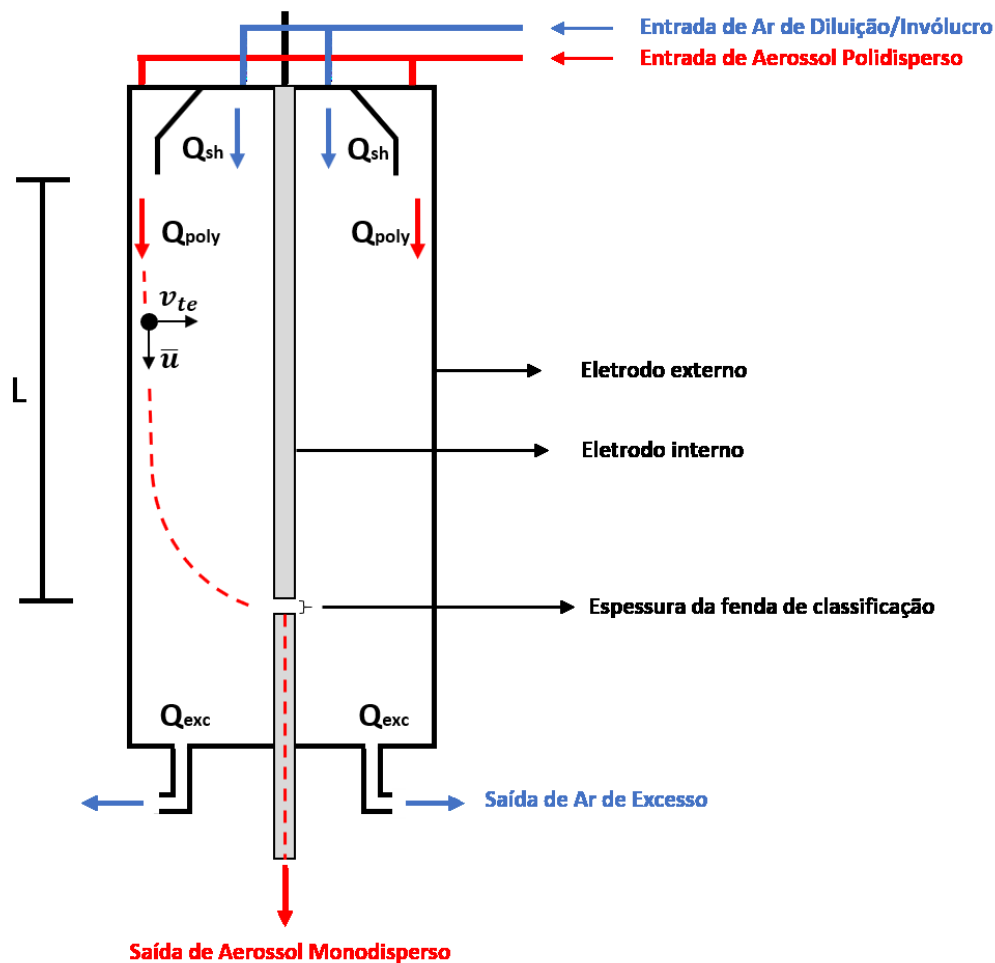


Figura 2.3: Distribuição de vazões no interior do DMA.

2.4.2 COMPONENTES DA VELOCIDADE DA PARTÍCULA

O funcionamento do DMA depende dos caminhos percorridos pelas partículas em seu interior. De acordo com as suposições comuns relacionadas aos analisadores de mobilidade, o movimento das partículas é regido por uma equação diferencial exata de primeira ordem, facilitando os cálculos por não precisar do passo a passo da integração numérica (KNUTSON e WHITBY, 1975).

As equações diferenciais para a trajetória das partículas são formuladas em termos das coordenadas polares cilíndricas r e z , que se referem as direções radial e axial, respectivamente.

(a) Velocidade Axial

Admitindo que \bar{u} seja a velocidade axial média da partícula (supostamente a mesma velocidade do gás), pode-se expressar a vazão volumétrica Q pela Equação 2.17.

$$Q = \bar{u}A, \quad (2.17)$$

sendo A a área da seção transversal da região anular do DMA, que pode ser determinada de acordo com a Equação 2.18.

$$A = A_e - A_i = \pi(r_e^2 - r_i^2), \quad (2.18)$$

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

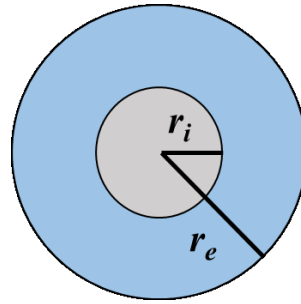


Figura 2.4: Área útil dentro do DMA.

Com isso, a velocidade axial média do aerossol e da partícula pode ser representada pela Equação 2.19.

$$\bar{u} = \frac{Q}{\pi(r_e^2 - r_i^2)}. \quad (2.19)$$

(b) Velocidade Radial

Considerando-se que v_{te} seja a velocidade radial da partícula, esta pode ser determinada segunda a Equação 2.20.

$$v_{te} = EZ_p, \quad (2.20)$$

em que E é a intensidade do campo elétrico para cilindros concêntricos, sendo representada pela Equação 2.21.

$$E = \frac{V}{r \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}, \quad (2.21)$$

na qual V é a tensão elétrica aplicada ao cilindro interno.

A mobilidade elétrica da partícula (Z_p) é determinada pela Equação 2.22.

$$Z_p = \frac{neC}{3\pi\mu d_p}. \quad (2.22)$$

2.4.3 CÁLCULO DO DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS PRESENTES NO AEROSSOL MONODISPERSO

Ao percorrer a distância entre os eletrodos, de r_e para r_i , as partículas positivas gastam um tempo específico t_r , que pode ser determinado a partir de uma equação diferencial expressa em termos da velocidade radial, conforme apresentado pela Equação 2.23.

$$v_{te} = -\frac{dr}{dt}. \quad (2.23)$$

Substituindo as Equações 2.20 e 2.21 na Equação 2.23 e realizando a sua integração, é possível explicitar t_r , como mostrado na Equação 2.24.

$$t_r = \frac{1}{2} \frac{\ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{VZ_p} (r_e^2 - r_i^2). \quad (2.24)$$

O tempo que a partícula leva para percorrer a distância L (distância entre os planos médios da fenda de entrada do analisador de mobilidade e da fenda de classificação), t_f , pode ser determinado segundo a Equação 2.25.

$$t_f = \frac{L}{u}. \quad (2.25)$$

Substituindo a Equação 2.19 na Equação 2.25, tem-se a Equação 2.26.

$$t_f = \frac{L\pi(r_e^2 - r_i^2)}{Q}. \quad (2.26)$$

Para uma partícula atingir o local exato da fenda de classificação, o tempo necessário para ela percorrer a distância de r_e até r_i deve ser o mesmo que ela gasta para

percorrer o comprimento L . Dessa forma, igualando-se as Equações 2.24 e 2.26, chega-se à expressão simplificada dada pela Equação 2.27.

$$Z_p = \frac{Q \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2VL\pi}. \quad (2.27)$$

Com isso, pode-se inferir que a mobilidade elétrica das partículas classificadas depende das dimensões do DMA, da tensão elétrica aplicada ao eletrodo central e da vazão total no interior do analisador. Igualando-se as Equações 2.22 e 2.27, obtém-se a Equação 2.28 para a determinação do diâmetro da partícula.

$$d_p = \frac{2neCLV}{3Q\mu \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}. \quad (2.28)$$

Como o fator de correção de Cunningham (C) é função de d_p , é necessário um procedimento iterativo para o cálculo do diâmetro da partícula.

Admitindo que a vazão total, Q , seja aproximadamente a média aritmética entre as vazões do ar de diluição e de excesso, tem-se que:

$$Q = \frac{Q_{sh} + Q_{exc}}{2}. \quad (2.29)$$

Para avaliar a resposta de um DMA, utiliza-se o conceito da função de transferência. Esta é definida como a probabilidade de uma partícula, com um dado Z_p , entrar no analisador de mobilidade através da corrente de aerossol polidisperso e sair pela corrente de aerossol monodisperso (KNUTSON e WHITBY, 1975).

A Figura 2.5 é uma representação da função de transferência (Ω) para um simples arranjo de classificação, no qual partículas atravessam o analisador e são coletadas na fenda de classificação (área cinza do desenho), sendo Z_p^* o centro da função de transferência também conhecida como mobilidade média (BISKOS, 2004). Somente partículas cujas mobilidades elétricas estão compreendidas em um estreito intervalo em torno da mobilidade central, $[Z_p^* - \Delta Z_p; Z_p^* + \Delta Z_p]$, alcançam a fenda de classificação, resultando em uma forma triangular da função de transferência, cuja a base representa a banda de mobilidade elétrica (estreita faixa de mobilidade que a partícula deve apresentar para ser classificada). Partículas com mobilidade superior a

$Z_p^* + \Delta Z_p$, atingem o eletrodo central na região acima da fenda, enquanto aquelas com mobilidade inferior a $Z_p^* - \Delta Z_p$ alcançam o eletrodo na região abaixo da fenda (VIVAS, 2007).

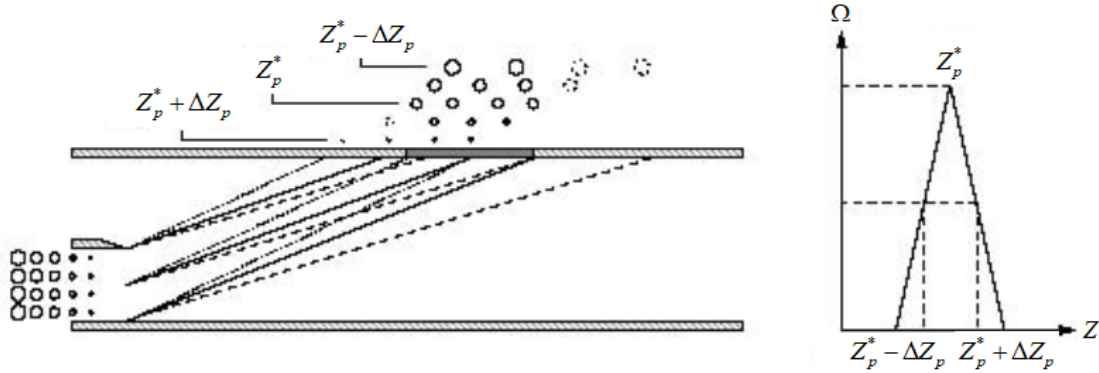


Figura 2.5: Representação da função transferência do analisador de mobilidade (adaptado BISKOS, 2004).

Em típicos classificadores de aerossol, como o DMA, cuja a largura da fenda de classificação é muito estreita comparada ao comprimento total da coluna do analisador, as funções transferência geralmente têm uma forma triangular para uma ampla faixa de condições operacionais. Outros instrumentos que possuem maiores pontos de coleta (como os anéis do eletrômetro do DMS) podem apresentar uma função transferência trapezoidal (BISKOS, 2004).

Substituindo a Equação 2.29 na Equação 2.27, pode-se obter a mobilidade elétrica no ponto central (Z_p^*), que indica o valor mais provável de Z_p da partícula a ser classificada, a partir da Equação 2.30.

$$Z_p^* = \frac{(Q_{sh} + Q_{exc}) \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{4VL\pi}. \quad (2.30)$$

De acordo com Knutson e Whitby (1975), a metade da largura da banda de mobilidade, ΔZ_p , pode ser determinada pela Equação 2.31.

$$\Delta Z_p = \frac{(Q_{poly} + Q_{mono})}{4\pi VL} \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right). \quad (2.31)$$

Assim, fazendo a relação entre as Equações 2.31 e 2.30, chega-se à expressão dada pela Equação (2.32).

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*} = \frac{(Q_{poly} + Q_{mono})}{(Q_{sh} + Q_{exc})}. \quad (2.32)$$

Para uso normal, as vazões no interior do DMA são selecionadas de modo que a razão $\Delta Z_p/Z_p^*$ seja aproximadamente igual a 0,1 (KNUTSON e WHITBY, 1975).

Sendo $Q = Q_{sh}$, temos que a Equação 2.28, pode ser representada pela Equação 2.33.

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

Seja Z_{p1} o limite inferior da banda de mobilidade e Z_{p2} o limite superior, pode-se inferir que a metade da largura da banda de mobilidade é negativa, conforme expressado pelas Equações 2.34 e 2.35.

$$Z_{p1} < Z_{p2}, \quad (2.34)$$

$$\Delta Z_p = \frac{Z_{p1} - Z_{p2}}{2}. \quad (2.35)$$

Segundo a Figura 2.5 e levando em consideração que ΔZ_p é negativo, o limite inferior da banda de mobilidade pode ser calculado a partir da Equação 2.36.

$$Z_{p1} = Z_p^* + \Delta Z_p = Z_p^* \left(1 + \frac{Q_{poly} + Q_{mono}}{Q_{sh} + Q_{exc}}\right). \quad (2.36)$$

Admitindo que $Q_{poly} = Q_{mono}$ e $Q_{sh} = Q_{exc}$, pode-se escrever de maneira simplificada a Equação 2.37.

$$Z_{p1} = Z_p^* \left(1 + \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}}\right). \quad (2.37)$$

De forma análoga, é possível obter o limite superior da banda de mobilidade, pela Equação 2.38.

$$Z_{p2} = Z_p^* - \Delta Z_p = Z_p^* \left(1 - \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}} \right). \quad (2.38)$$

Realizando a substituição da Equação 2.22 nas Equações 2.37 e 2.38, e rearranjando os termos em função do diâmetro, tendo em vista que o subscrito 1 é destinado aos limites inferiores e o subscrito 2 aos limites superiores para as partículas classificadas, obtém-se, respectivamente, as Equações 2.39 e 2.40.

$$d_{p1} = d_p^* \frac{C_1}{C^*} \frac{1}{\left(1 + \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}} \right)}, \quad (2.39)$$

$$d_{p2} = d_p^* \frac{C_2}{C^*} \frac{1}{\left(1 - \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}} \right)}. \quad (2.40)$$

em que d_p^* e C^* são os valores de diâmetro da partícula e do fator de escorregamento de Cunningham médios, respectivamente.

CAPÍTULO 3

MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas a unidade experimental desenvolvida na FEQ/UFU utilizando-se o Long-DMA projetado e a unidade do SMPS disponibilizada pelo DEQ/UFSCar, para a realização deste trabalho. Além disso, foram descritos os procedimentos experimentais executados para a classificação de nanopartículas e obtenção de aerossóis monodispersos.

3.1 UNIDADE EXPERIMENTAL DO LONG-DMA

A fim de verificar a eficiência do classificador de partículas projetado na FEQ/UFU, foram realizados testes na unidade experimental representada pela Figura 3.1, na qual os números indicados referem-se aos equipamentos/acessórios utilizados, sendo definidos como:

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

As letras correspondem às definições descritas abaixo:

- A: Entrada de ar comprimido;
- B: Rotômetros correspondentes ao ar de diluição e do aerossol polidisperso;
- C: Entrada do ar de diluição;
- D: Entrada do aerossol polidisperso;
- E: Saída do aerossol monodisperso;
- F: Saída do ar de excesso.

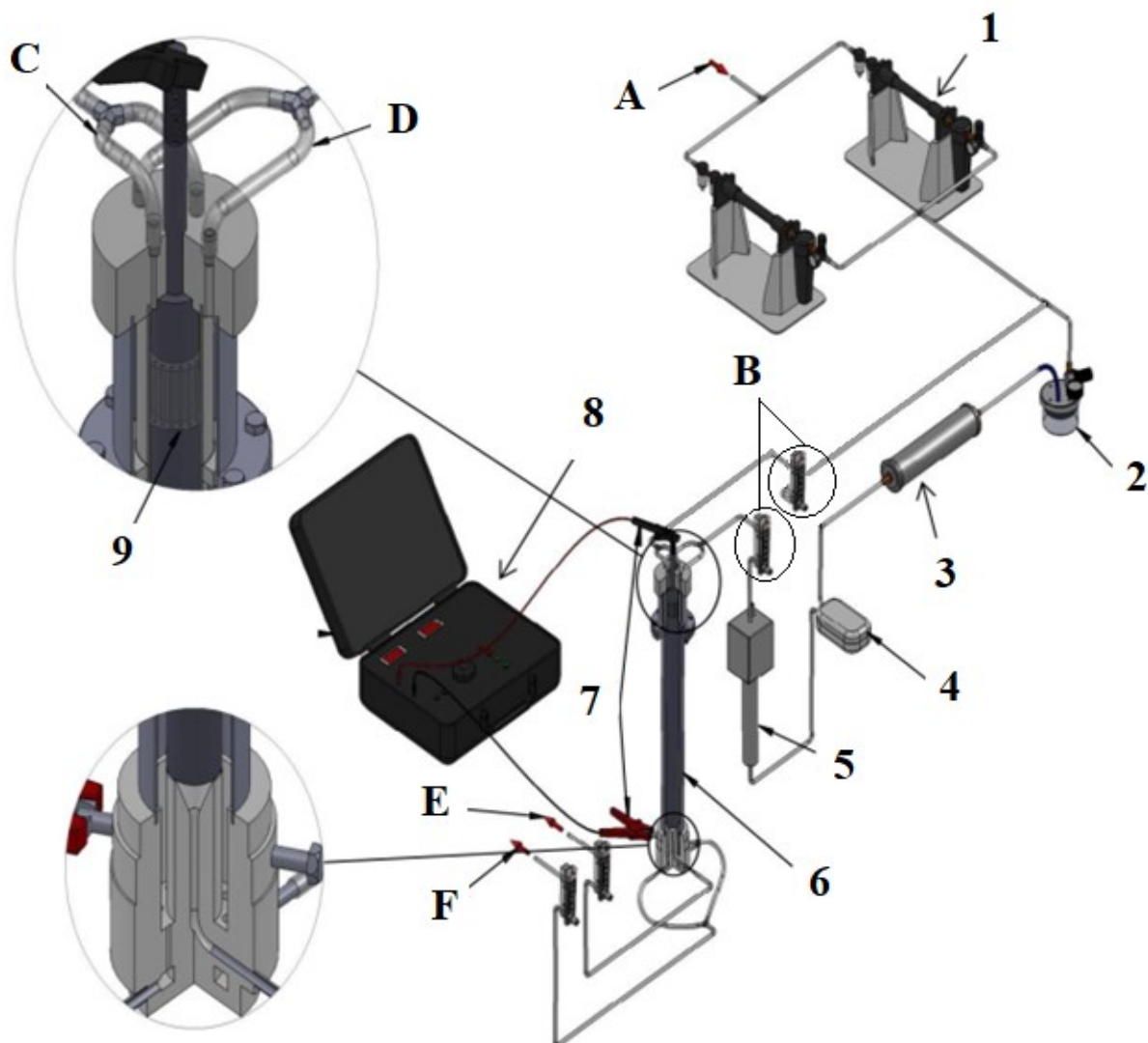


Figura 3.1: Unidade experimental de classificação de nanopartículas (DALCIN, 2013).

3.1.1 FILTROS DE PURIFICAÇÃO DE AR

O compressor da marca Schulz modelo CSL 10 Br, com volume de reservatório de 100 L e potência de 1,5 kW, foi utilizado para o fornecimento de ar comprimido para a linha experimental. Este foi conectado a um filtro processador de ar, utilizado para regular a pressão, a qual era ajustada para um valor de aproximadamente 138 kPa, bem como para eliminar impurezas, excesso de umidade e óleo provenientes do compressor.

O ar proveniente do filtro processador passava por um processo de purificação de alta eficiência ao percorrer dois filtros da marca TSI modelo 3074B, que tinham como finalidade remover qualquer impureza remanescente, secar e regular a pressão do ar na linha, fornecendo uma corrente gasosa praticamente isenta de partículas ao atomizador comercial e ao DMA, conforme mostrado na Figura 3.1.

3.1.2 ATOMIZADOR COMERCIAL

O aerossol polidisperso foi gerado a partir de um atomizador comercial de jato único da TSI modelo 9302 (Figura 3.2), que foi conectado à saída dos filtros de purificação. Seu reservatório era preenchido com aproximadamente 80 mL da solução salina, para cada teste experimental.



Figura 3.2: Atomizador comercial.

No atomizador, o ar comprimido se expandia na forma de um jato em alta velocidade através de um pequeno orifício (0,5 mm de diâmetro) localizado no bocal. O jato gerava uma área de baixa pressão que provocava a aspiração do líquido do reservatório para dentro do orifício. O líquido era então quebrado em minúsculas gotas e o ar comprimido carregava essas gotículas através do tubo de saída.

A taxa de saída do aerossol é função da pressão ajustada no manômetro acoplado ao atomizador e esta pode ser estabelecida entre os valores de 34,5 e 379 kPa. A Tabela 3.1 mostra a relação entre a pressão indicada pelo manômetro e a taxa de saída do aerossol.

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

Pressão (kPa)	Saída de aerossol (L.min ⁻¹)
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

O Atomizador gera partículas sólidas a partir de materiais solúveis em água, como por exemplo os sais de sódio. Os menores diâmetros de partículas do soluto serão gerados se o tempo for suficiente para permitir a evaporação da água presente nas gotículas. O tamanho de partícula resultante dependerá da concentração do soluto na solução.

3.1.3 SECADOR DE DIFUSÃO

O secador de difusão foi construído com a finalidade de remover o excesso de umidade presente na corrente de aerossol proveniente do atomizador, sendo constituído por dois cilindros concêntricos. O cilindro externo foi confeccionado em acrílico e o interno formado por uma tela de fio metálico. A região anular foi preenchida com sílica gel, e com isso, o aerossol úmido fluía através do cilindro interno e o vapor de água se difundia através da tela sendo absorvido pela sílica gel.

3.1.4 MEDIDORES DE VAZÃO

As vazões de escoamento do gás foram ajustadas através de rotâmetros da marca Dwyer. Para isto, foram utilizados 4 rotâmetros para medir as vazões de entrada e saída do Long-DMA. Dois deles foram usados para medir a vazão de entrada do aerossol polidisperso e a vazão de saída do aerossol monodisperso, apresentando escala que variava de 0 a 1 L.min⁻¹ e os outros dois foram utilizados para medir a vazão do ar de diluição e vazão do ar de excesso, apresentando escala que variava de 0 a 10 L.min⁻¹.

3.1.5 FONTE NEUTRALIZADORA E FONTE DE ALTA TENSÃO

As nanopartículas presentes no aerossol polidisperso foram carregadas a partir do neutralizador de aerossol avançado da TSI, modelo 3087. Este equipamento utiliza como fonte radioativa o raio-X de baixa energia ($<9.5\text{keV}$) para a ionização de moléculas de ar gerando íons bipolares. Dessa forma, as partículas de aerossol que eram inicialmente neutras (sem cargas) ganharam cargas elétricas pela colisão com os íons presentes no ar. Em todas as taxas operacionais, o modelo 3087 possui um tempo de residência suficiente para induzir uma distribuição de carga estacionária do aerossol recebido.

Para aumentar a vazão e a pressão de entrada do aerossol no neutralizador, um mini compressor de ar da marca Regent 8500 (110 V/6W), foi utilizado na linha experimental.

A aplicação de diferentes tensões no Long-DMA foi realizada com o auxílio de uma fonte de alta tensão Hipot modelo HY 10kV - 5 mA, 60 W, corrente contínua (CC), da Instrutemp. A fonte possuía 4 cabos de conexão: o cabo de alimentação, o cabo de saída de alta tensão (com uma extremidade em forma de garra tipo jacaré que se conectava a haste interna do Long-DMA), o cabo auxiliar de medição (possuía garra tipo jacaré que era conectada à um parafuso localizado próximo a base do cilindro externo) e o cabo de aterramento.

3.1.6 CONTADOR DE PARTÍCULAS

Para a obtenção da concentração de partículas presentes nas correntes de aerossol monodisperso e do ar de diluição, utilizou-se o Contador de Partículas por Condensação (CPC) da TSI, modelo 3007. Este equipamento tem como função mensurar concentrações na faixa de 0 a $1 \times 10^5 \text{ \#} \cdot \text{cm}^{-3}$, para um intervalo de tamanho de partícula 0,01 a 1 μm .

Com o auxílio do *software Aerosol Instrument Manager*[®], foi possível realizar a coleta de dados online, estabelecendo-se previamente o tempo de amostragem e o intervalo entre as medidas. O sistema gerava automaticamente a média, o limite inferior e superior das medidas e ainda o desvio padrão.

3.1.7 ANALISADOR DE MOBILIDADE DIFERENCIAL

Um Analisador de Mobilidade Diferencial, Long-DMA, foi projetado e construído na FEQ/UFU com a finalidade de classificar nanopartículas polidispersas, de acordo com suas mobilidades elétricas, a partir da geração de correntes monodispersas. Conforme ilustrado na Figura 3.3, o Long-DMA era composto basicamente por 6 partes: entradas, eletrodo central, cabeçote, corpo do Long-DMA, base do equipamento e as saídas, sendo todos eles, exceto a base, confeccionados em aço inoxidável.

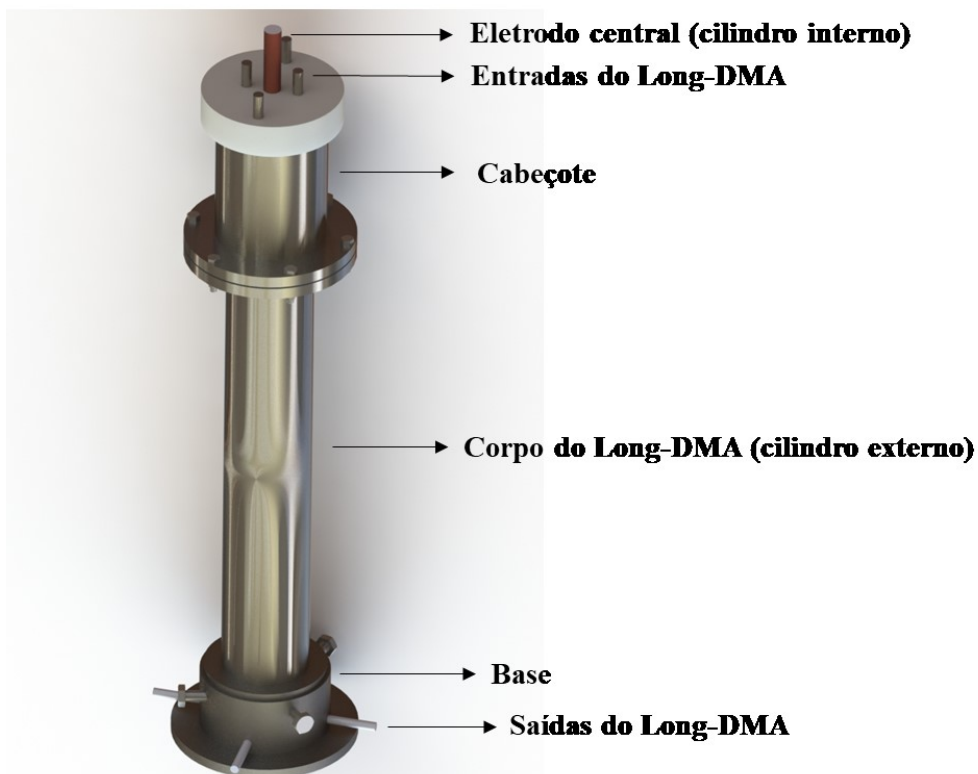


Figura 3.3: Analisador de Mobilidade Diferencial.

O cilindro interno ou eletrodo central, era maciço e apresentava diâmetro de 22,2 mm. O cilindro externo, ou corpo do Long-DMA, possuía diâmetro de 47,7 mm e comprimento de 39,37 cm e o cabeçote apresentava diâmetro externo de 63,5 mm. Estes dois últimos cilindros possuíam parede de espessura de 1,52 mm. O Long-DMA utilizado possuía altura total de 60 cm.

Na parte superior do Long-DMA existiam quatro entradas de corrente de ar, duas delas correspondiam ao ar de diluição (invólucro), que se deslocava próximo as paredes do cilindro interno, e as outras duas entradas eram destinadas ao aerossol polidisperso, que fluía rente à parede do cilindro externo. Essas vazões eram separadas por uma camisa de tecnil.

Conforme apresentado na Figura 3.4, uma placa de acrílico perfurada foi disposta entre a camisa e o cilindro interno com intuito de homogeneizar o ar de diluição. O topo e a base do Long-DMA foram confeccionados em tecnil por ser um material com características desejáveis de resistência mecânica, isolamento termoelétrico e usinagem. O eletrodo interno foi fixado ao cabeçote do Long-DMA ficando suspenso e separado da base de tecnil por uma altura de aproximadamente 1,15 mm. Este espaçamento foi chamado de fenda de classificação de partículas. Na base do Long-DMA havia um orifício central por onde saía o aerossol monodisperso e também oito orifícios, dispostos simetricamente em forma circular, para a saída do ar de excesso.

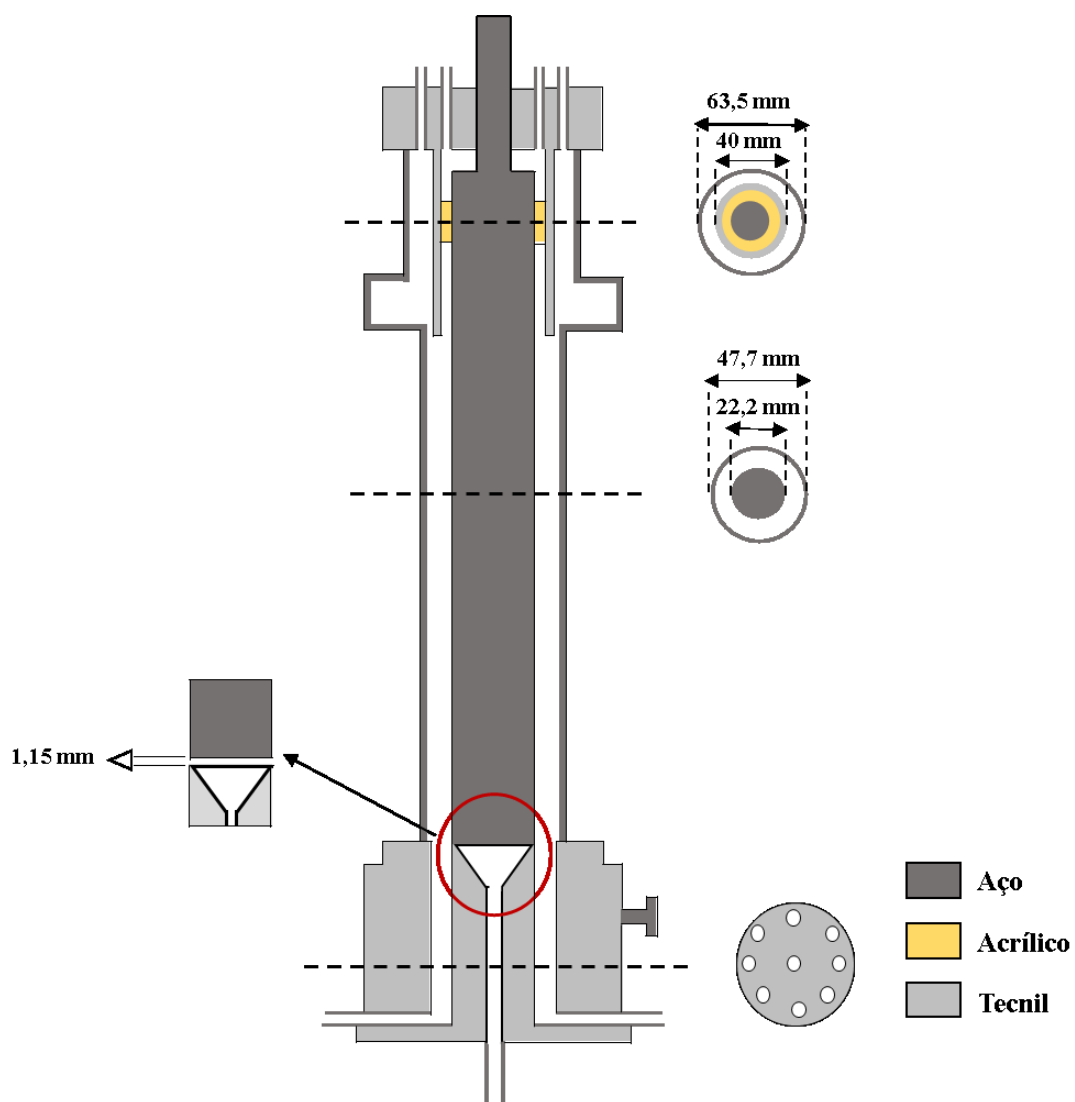


Figura 3.4: Perspectiva interna do Long-DMA.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 ESPESSURA DA FENDA DE CLASSIFICAÇÃO

Antes do fechamento final do Long-DMA e de colocá-lo em funcionamento, mediu-se a espessura da fenda de classificação (distância entre o eletrodo central e a base do Long-DMA) a partir de um pequeno pedaço de massa para calafetar protegido por um filme plástico, para que a mesma não ficasse aderida ao equipamento. Após colocar a massa no fundo do eletrodo central e fechar o equipamento, de modo a comprimi-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.

3.2.2 SOLUÇÕES DE NaCl

Para a geração de partículas nanométricas foram preparadas soluções utilizando como soluto o cloreto de sódio (NaCl) da marca Proquimios, que apresentava pureza de 99,5 % e densidade de $2,165 \text{ g.cm}^{-3}$ e como solvente a água ultrapura proveniente de um sistema de purificação Direct-Q 5 da Millipore, para evitar possíveis contaminantes e impurezas na solução, o que poderia acarretar em uma contagem de partículas equivocada.

As soluções foram preparadas nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1 g.L^{-1} . Para isto, pesou-se em um béquer pequeno a massa de NaCl correspondente, com o auxílio de uma balança analítica. Em seguida, realizou-se a diluição de cada soluto e a amostra resultante foi transferida para um balão volumétrico de 1000 mL, que por sua vez foi preenchido com o solvente até completar o seu volume. As soluções formadas foram homogeneizadas por meio de agitação.

As concentrações empregadas no trabalho foram baixas para evitar possíveis formações de aglomerados de sal, bem como para proteger o equipamento de corrosões.

3.2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA O USO DO DMA

Para verificar o desempenho do Long-DMA construído na FEQ/UFU foram realizados testes preliminares para definir as condições operacionais associadas ao bom funcionamento do equipamento.

Os testes eram iniciados pela purgação do compressor, ou seja, pela remoção da água acumulada no fundo do seu reservatório de ar, com a finalidade de minimizar a umidade do ar comprimido produzido, e conseqüentemente, aumentar a vida útil dos filtros de purificação da corrente gasosa e do secador de difusão com sílica em gel. Em seguida, preenchia-se o reservatório do atomizador com 80 mL da solução e acionava-se a chave do compressor que direcionava o ar para o filtro processador. A válvula reguladora de pressão era então ajustada para um valor de aproximadamente 138 kPa, os rotômetros correspondentes as correntes do ar de diluição e de excesso eram regulados para o valor de 6 L.min⁻¹ e as do aerossol polidisperso e monodisperso para 0,6 L.min⁻¹. Posteriormente, o neutralizador e a fonte de alta tensão eram ligados.

O ar proveniente do filtro processador era direcionado para os filtros purificadores de ar através de mangueiras. Estes purificadores, por sua vez, eram interligados ao atomizador comercial de jato único, no qual era mantida uma pressão do ar na entrada de aproximadamente 103 kPa, correspondendo a uma taxa de saída do aerossol de 4,7 L.min⁻¹ garantindo, assim, a atomização do fluido.

Uma mangueira, que estava ligada a um kitassato contendo sílica gel, foi conectada ao bico do atomizador com a intenção de remover gotas maiores de solução. Com isso, as partículas geradas pelo atomizador passavam pelo kitassato e seguiam o fluxo principal de ar, atravessando o secador de difusão.

Posteriormente, as partículas adentravam o neutralizador de aerossol para serem carregadas. Assim, o aerossol carregado seguia para o analisador de mobilidade diferencial. O Long-DMA encontrava-se conectado a uma fonte de alta tensão, na qual eram aplicadas tensões elétricas entre 20 – 4000V, sendo que na faixa de 20 – 500V variava-se a tensão de 20 em 20V, para o conhecimento da classificação das partículas menores; de 500 – 1000V, usou-se intervalos de 100V; entre 1000 – 2000V, os intervalos usados foram de 200V e entre 2000 – 4000 V, intervalos de 500 V, totalizando em 39 medidas. As leituras da concentração de partículas nas vazões de monodisperso e de excesso foram feitas em intervalos 2 min durante 10 s utilizando-se o contador de partículas – CPC. Os experimentos foram realizados em triplicata para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Vale ressaltar que após a realização de cada experimento, foi feita a limpeza interna do Long-DMA utilizando ar puro.

3.2.4 ANÁLISE DA ESTABILIDADE DE GERAÇÃO DE PARTÍCULAS PELO ATOMIZADOR COMERCIAL

A estabilidade na geração de aerossóis pelo atomizador comercial foi avaliada a partir de medidas das concentrações de partículas na saída deste equipamento, para cada solução de NaCl, durante 1 h. O forte jato de aerossol formado pelo bico do atomizador foi disposto perpendicularmente à entrada do contador de partículas, de forma a evitar qualquer tipo de dano ao aparelho. Para esta análise, não foram necessárias a utilização da fonte de alta tensão, neutralizador de aerossóis e do Long-DMA. Todos os testes foram realizados em triplicata.

3.3 UNIDADE EXPERIMENTAL E ANÁLISE DOS DADOS DO SMPS

A fim de avaliar os resultados obtidos no Long-DMA projetado na FEQ/UFU e o modelo de distribuição de cargas proposto, que será apresentado no próximo capítulo, realizou-se experimentos no equipamento SMPS do Departamento de Engenharia Química da UFSCar, para a determinação da distribuição de tamanho de partículas no aerossol de entrada, ou seja, no aerossol polidisperso.

A Figura 3.5 mostra o analisador SMPS da TSI, modelo 3936, utilizado nos experimentos. O sistema consistia de um classificador eletrostático, modelo 3080, acoplado a um Analisador de Mobilidade Diferencial – Long-DMA, modelo 3081, e um Contador de Partículas Ultrafinas (UCPC – *Ultrafine Condensation Particle Counter*), modelo 3776. Além de possuir um impactador inercial (modelo 1035900) e *software* personalizado (modelo 390062) para o controle dos instrumentos individuais bem como para aquisição e análise de dados.

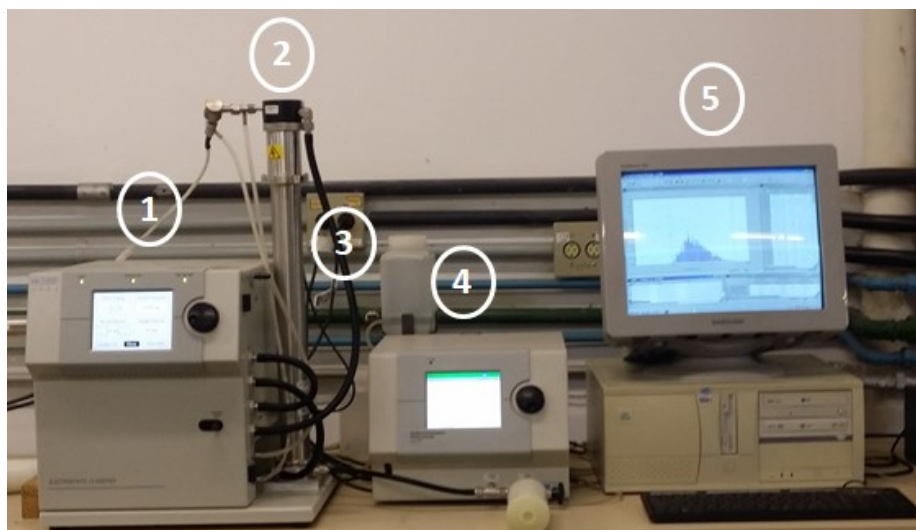


Figura 3.5: Equipamento SMPS: (1) Classificador Eletrostático; (2) Impactador Inercial; (3) Long-DMA, (4) Contador de Partículas e (5) *software*.

Com o uso do Long-DMA, foi possível classificar partículas com diâmetro entre 9,65 a 421,7 nm. O atomizador e o neutralizador empregados foram os mesmos utilizados no sistema experimental da UFU e descritos anteriormente.

As condições adotadas e algumas configurações pré-estabelecidas no SMPS são descritas abaixo:

- Pressão no atomizador: 100 kPa;
- Vazão de aerossol amostrado (*Aerosol Flow*): $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Vazão de ar de diluição que é recirculado no interior do DMA (*Sheath Flow*): $6,0 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Densidade da partícula (NaCl): $2,165 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;
- Tempo de *scan up*: 120 s . Refere-se ao tempo de escaneamento para as partículas serem classificadas por faixas de tamanhos, em termos de concentração, em função do aumento exponencial da tensão no DMA, e serem contadas no UCPC;
- Tempo de *retrace*: 15 s. É o período requerido para a tensão retornar ao seu valor inicial, possibilitando então o início de um novo escaneamento;
- Tamanho do Impactador: 0,071 cm.

Para a realização dos testes no DEQ/UFSCAR, foram levados 300 mL de cada solução preparada, nas concentrações de 0,1; 0,5 e $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl. Os experimentos realizados consistiram em colocar 80 mL de cada solução no atomizador comercial e programar o SMPS para a coleta de dados. Todos os testes foram realizados em triplicata.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados o projeto do Long-DMA (FEQ/UFU), as hipóteses adotadas no trabalho, o balanço de mobilidade proposto para a representação dos dados experimentais e os resultados mais representativos obtidos com a utilização do equipamento.

4.1 PROJETO DO LONG-DMA

O projeto do Long-DMA foi realizado inicialmente com a simulação do seu comportamento quando operado. Para isso, efetuou-se um tratamento estatístico a fim de determinar as variáveis significativas para os cálculos. Estas encontram-se listadas abaixo:

- Vazões volumétricas do ar de diluição, aerossol polidisperso, aerossol monodisperso e do aerossol de excesso;
- Comprimento de classificação (L);
- Diâmetros do cilindro externo (r_e) e interno (r_i)

Assim, fixou-se valores para estas 7 variáveis, de forma a cumprir a relação

$\Delta Z_p / Z_p^* \approx 0,1$, conforme descrito a seguir:

- $Q_{sh} = Q_{exc} = 6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;
- $Q_{poly} = Q_{mono} = 0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$;
- $L = 41,36 \text{ cm}$;
- $r_e = 1,11 \text{ cm}$ e $r_i = 2,385 \text{ cm}$.

A relação entre tensão elétrica e diâmetro de partícula foi determinada a partir de simulações variando-se os valores das tensões de 20 a 10000 V, por meio dos quais foram calculados: d_p^* (Equação 2.33), d_{p1} (Equação 2.39), d_{p2} (Equação 2.40), C^* , C_1 e C_2 , sendo estes três últimos calculados a partir da Equação 2.5, adaptando-a aos seus respectivos índices.

Como d_p e C são dependentes entre si, foi necessário um procedimento iterativo para encontrar os valores de interesse. Assim, adotou-se como chute inicial $C = 1$, sendo

necessárias aproximadamente 300 iterações para que o erro fosse inferior a 10^{-6} . Os resultados dos diâmetros calculados em função da tensão aplicada são mostrados na Figura 4.1.

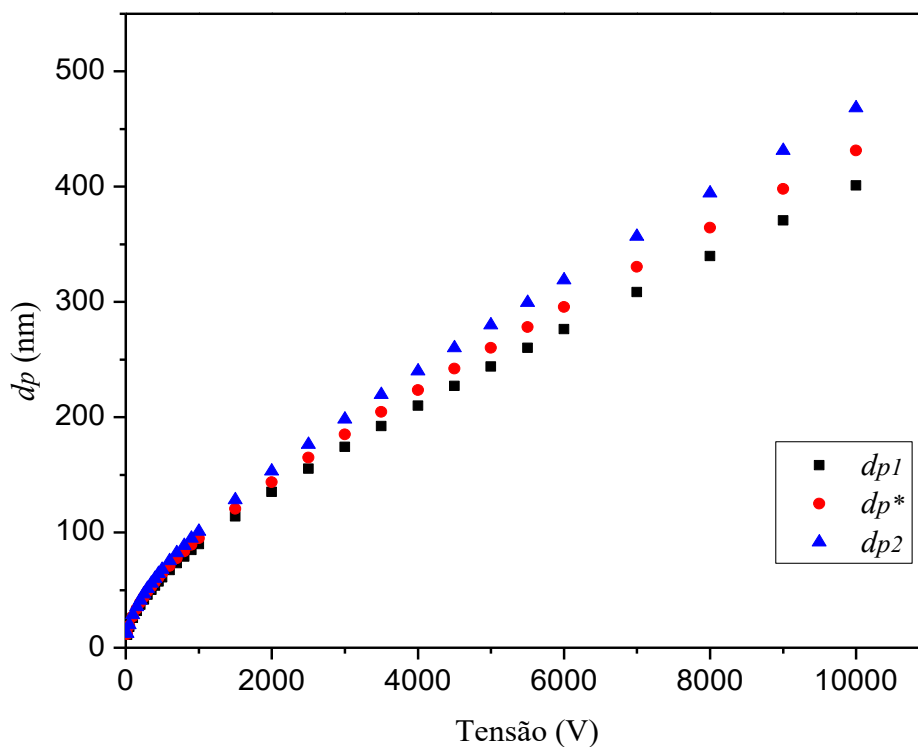


Figura 4.1: Diâmetros de partícula para diferentes tensões elétricas aplicadas no Long-DMA.

Verifica-se no gráfico acima que o aumento da tensão elétrica proporcionou uma maior diferença entre os diâmetros de limites superior (dp_2) e inferior (dp_1), indicando o aumento da largura da banda de mobilidade. Logo, a faixa de diâmetro de partículas coletadas pela fenda de classificação será maior.

Na Tabela 4.1 são mostrados os valores teóricos das variáveis calculadas pelo processo iterativo. Neste trabalho foram empregadas tensões inferiores a 4000 V, para que fosse possível obter nanopartículas monodispersas com pequena variabilidade de diâmetro.

Tabela 4.1: Resultados dos cálculos de projeto provenientes do processo iterativo

Tensão (V)	d_{p1} (nm)	d_p^* (nm)	d_{p2} (nm)	C_1 (-)	C^* (-)	C_2 (-)
20	11,3	11,8	12,5	19,6	18,7	17,8
50	18,0	18,9	19,9	12,5	12,0	11,4
100	25,8	27,1	28,6	9,0	8,6	8,2
150	31,9	33,5	35,4	7,4	7,1	6,7
200	37,1	39,0	41,3	6,5	6,2	5,9
250	41,8	44,0	46,5	5,8	5,6	5,3
300	46,1	48,5	51,4	5,4	5,1	4,9
350	50,1	52,8	55,9	5,0	4,8	4,6
400	53,9	56,7	60,1	4,7	4,5	4,3
450	57,4	60,5	64,2	4,5	4,3	4,1
500	60,9	64,2	68,0	4,2	4,1	3,9
600	67,3	71,0	75,3	3,9	3,8	3,6
700	73,4	77,4	82,2	3,7	3,5	3,4
800	79,1	83,5	88,7	3,4	3,3	3,2
900	84,6	89,3	94,9	3,3	3,1	3,0
1000	89,9	94,9	100,9	3,1	3,0	2,9
1500	113,8	120,5	128,4	2,6	2,5	2,4
2000	135,3	143,4	153,1	2,4	2,3	2,2
2500	155,3	164,8	176,2	2,2	2,1	2,0
3000	174,2	185,1	198,2	2,0	2,0	1,9
3500	192,3	204,7	219,5	1,9	1,9	1,8
4000	209,9	223,6	240,1	1,8	1,8	1,7
4500	227,0	242,1	260,3	1,8	1,7	1,7
5000	243,8	260,3	280,1	1,7	1,7	1,6
5500	260,3	278,1	299,6	1,7	1,6	1,6
6000	276,5	295,7	318,9	1,6	1,6	1,5
7000	308,4	330,3	356,9	1,5	1,5	1,5
8000	339,7	364,4	394,3	1,5	1,4	1,4
9000	370,6	398,1	431,4	1,4	1,4	1,4
10000	401,1	431,4	468,2	1,4	1,4	1,3

Sendo Δd_p^* a diferença entre d_{p2} e d_{p1} , é possível expressar graficamente a polidispersidade de um aerossol, a partir da relação entre a razão $\Delta d_p^*/d_p^*$, representada em porcentagem *versus* d_p^* , como indicado na Figura 4.2. É importante ressaltar que cada ponto do gráfico corresponde a uma distribuição de partículas monodispersas.

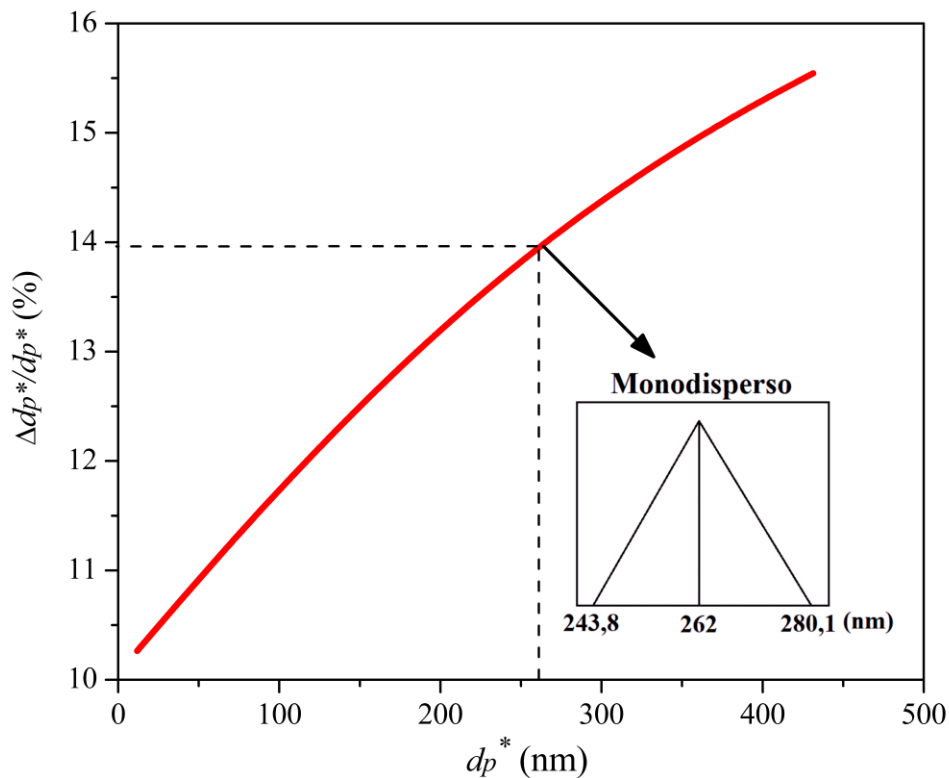


Figura 4.2: Aumento da faixa de diâmetros como função de $d_p = f(\text{Tensão})$.

Ao avaliar a Figura 4.2 é possível observar que quanto maior for o d_p^* , maior será a porcentagem encontrada e, conseqüentemente, maior será a largura da banda de mobilidade, indicando uma maior variabilidade de tamanho de partículas. Quando aplicada uma determinada tensão para a coleta de partículas com diâmetro médio de 262 nm, por exemplo, o aerossol monodisperso conterá partículas com diâmetros entre 243,8 e 280,1 nm, apresentando variabilidade de tamanho de partículas de 13,85 %.

A partir de cada d_p^* e C^* calculado pelo processo iterativo, é possível determinar a mobilidade elétrica (Z_p) pela Equação 2.22, considerando-se os diferentes números de carga (n) assumidos pelas partículas e utilizando os valores de $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C e $\mu = 1,83 \cdot 10^{-5}$ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. A Figura 4.3 expressa a relação entre mobilidade e diâmetro médio de partícula para cada número de carga considerado.

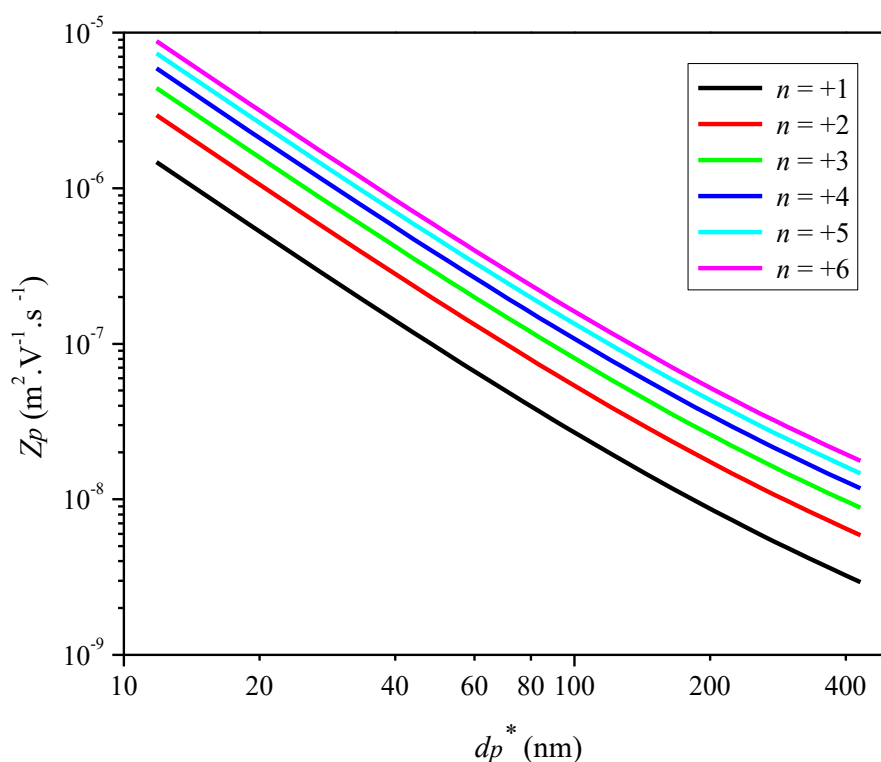


Figura 4.3: Mobilidade elétrica das partículas em função do diâmetro para diferentes.

Nota-se que quanto menor for a carga da partícula menor será a sua mobilidade elétrica. Por exemplo, uma partícula com diâmetro médio de aproximadamente 100 nm tem Z_p igual a $1,58 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para $n = +6$ e $Z_p = 2,63 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ para $n = +1$. Isto mostra que houve uma redução de aproximadamente 83,35% na mobilidade elétrica com a diminuição do número de cargas. Além disso, é possível observar na Figura 4.3 que o aumento do tamanho da partícula diminui a sua capacidade em ser atraída pelo campo elétrico, ou seja, diminui a sua mobilidade elétrica. Por exemplo, para $n = +1$, tem-se $Z_p = 2,63 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ quando $d_p^* \approx 100 \text{ nm}$, aumentando o diâmetro da partícula para aproximadamente 200 nm, o Z_p reduz para $8,65 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

A partir das equações propostas por Wiedensohler (1988), Equações 2.15 e 2.16, determinou-se as probabilidades de cargas de partículas com faixa de diâmetro entre 2 e 1000 nm, com o intuito de avaliar as cargas de partículas mais significativas para o trabalho, conforme apresentado na Figura 4.4.

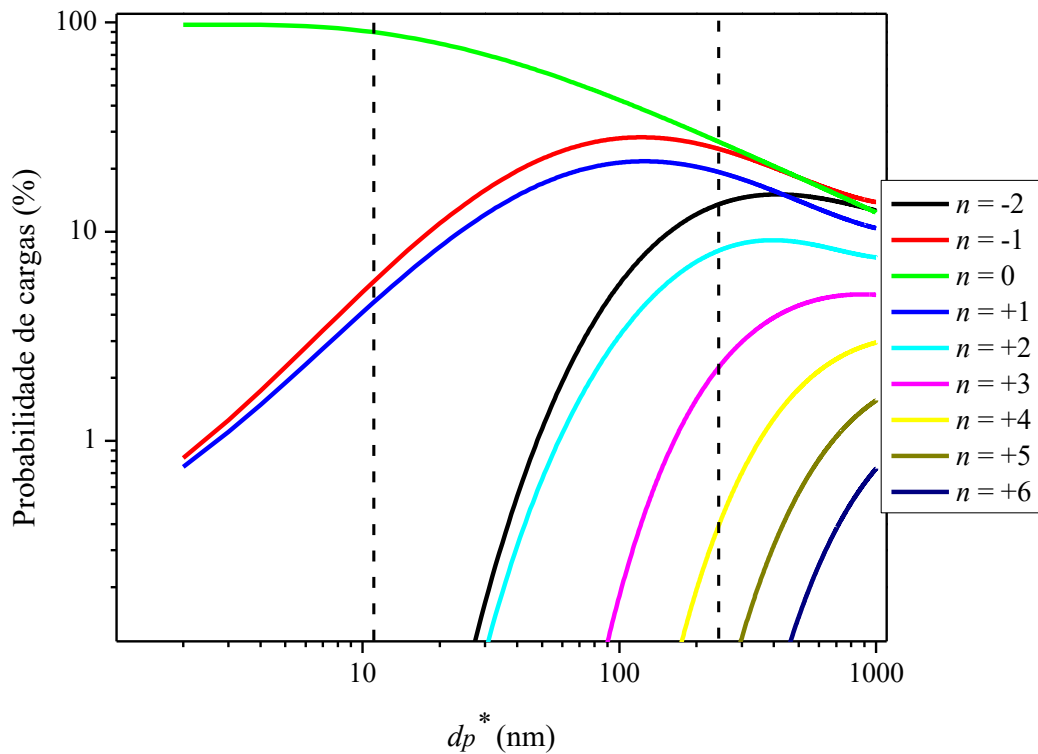


Figura 4.4: Distribuição de probabilidades de cargas em função do diâmetro das partículas.

Analisando a Figura 4.4 é possível afirmar que para a faixa de diâmetro adotada, aproximadamente entre 11 e 241 nm (correspondentes às tensões elétricas de 20 a 4000 V), as partículas mais representativas são aquelas que apresentam $n = -1, 0$ e $+1$. Para diâmetro igual a 100 nm, por exemplo, tem-se 5,61% de partículas com carga -2; 27,93% com carga -1; 42,59% de partículas neutras; 21,38% com carga +1; apenas 3,17% de partículas com carga +2 e 0,18 % com carga +3 e nenhuma partícula com cargas +4, +5 e +6. Assim, 24,73% de partículas são positivas e 33,54% são negativas, considerando-se o diâmetro de 100 nm.

O gráfico apresentado na Figura 4.5 representa o comportamento do fator de correção da descontinuidade do meio (C^*) com a variação do diâmetro de partículas coletadas (d_p^*), conforme os dados da Tabela 4.1.

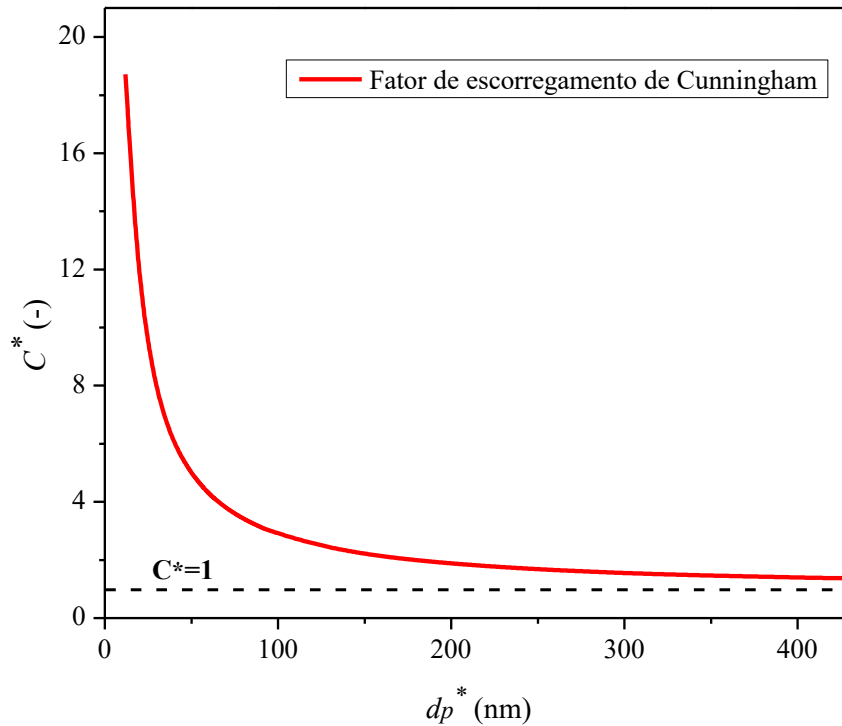


Figura 4.5: Fator de Escorregamento de Cunningham em função do Diâmetro da Partícula.

Verifica-se na Figura 4.5 que quanto menor o tamanho da partícula maior será o efeito de deslizamento do gás sobre a superfície da mesma, e conseqüentemente, maior será o fator de escorregamento de Cunningham.

Com os valores de tensão elétrica e d_p^* apresentados na Tabela 4.1, foi possível fazer um ajuste $d_p^* = f(\text{Tensão})$, resultando na expressão dada pela Equação 4.1, a qual apresentou valor de R^2 superior a 0,99.

$$d_p^* = 6,13 + 0,02T + 6,90 \cdot 10^{-8} T^2 + 2,13 T^{0,5}. \quad (4.1)$$

4.2 BALANÇO DE MOBILIDADE PROPOSTO PELA ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS

A separação de partículas carregadas por mobilidade elétrica ocorre conforme ilustrado na Figura 4.6. O ar de diluição é introduzido rente as paredes do eletrodo central (representado pelas setas azuis) do Long-DMA e exerce o arraste do aerossol polidisperso. As nanopartículas com cargas positivas, representadas pelas esferas azuis, apresentam diferentes diâmetros. Aquelas com diâmetro inferior ou superior a d_p^* ficam

retidas no eletrodo central ou saem na corrente de excesso, respectivamente. Já as partículas com diâmetro igual a d_p^* são coletadas pela fenda de classificação formando o aerossol monodisperso. As nanopartículas neutras, representadas pelas esferas verdes, saem na vazão do ar de excesso. As esferas pretas simbolizam as partículas com cargas negativas, que são repelidas pelo eletrodo central e acabam saindo também na corrente do ar de excesso.

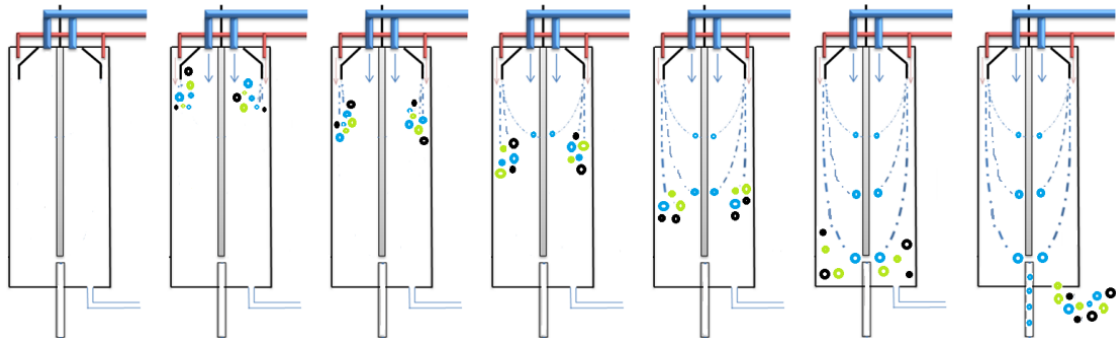


Figura 4.6: Classificação de nanopartículas por mobilidade elétrica (adaptado, DALCIN, 2013).

O balanço de mobilidade proposto para o cálculo teórico das concentrações de nanopartículas no aerossol monodisperso e de excesso foi baseado no balanço de distribuição de cargas de Wiedensohler (1988), adotando-se as seguintes hipóteses:

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

Assim, a concentração de partículas presentes no aerossol monodisperso é determinada pelo modelo proposto multiplicando-se a porcentagem de partículas de carga +1 (dada por Wiedensohler 1988) pela concentração de partículas do aerossol de entrada (encontrada no SMPS), para cada tensão aplicada. Já a concentração de partículas no aerossol de excesso é dada pela subtração da concentração total de

partículas entrando no Long-DMA (correspondente ao somatório de todas as concentrações de entrada encontradas no SMPS) pela concentração de partículas presentes na vazão monodispersa menos o acúmulo de partículas no interior do Long-DMA. Na corrente de excesso são contabilizadas todas as partículas neutras, negativas e as positivas com mobilidade elétrica inferior à faixa de mobilidade para classificação na fenda. Todas as positivas com mobilidade elétrica superior a essa faixa, são consideradas acúmulo. A partir dessas considerações foi possível prever as concentrações de partículas na saída do Long-DMA.

É importante ressaltar que partículas positivas com diâmetros superiores a d_p^* e com cargas elétricas superiores à +1 podem apresentar a mesma mobilidade elétrica que aquelas coletadas pela fenda de classificação, que apresentam diâmetro médio igual a d_p^* e $n = +1$. Como a sua proporção é insignificante em relação aos últimos, o aerossol classificado continua sendo considerado como monodisperso.

4.3 MEDIÇÃO DA ESPESSURA DA FENDA DE CLASSIFICAÇÃO DO LONG-DMA

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores das 5 medidas realizadas para a obtenção da espessura da fenda de classificação do Long-DMA. O tamanho médio da fenda encontrado foi de aproximadamente $1,15 \pm 0,01$ mm.

Tabela 4.2: 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 ANÁLISE DA ESTABILIDADE DE GERAÇÃO DE PARTÍCULAS DO ATOMIZADOR COMERCIAL EM FUNÇÃO DO TEMPO

Para verificar se a alimentação de aerossol polidisperso no Long-DMA era constante durante a realização dos testes experimentais, realizou-se a análise da estabilidade de geração de nanopartículas pelo atomizador comercial em função do tempo, conforme apresentado na Figura 4.7.

Observa-se que a alimentação, para todas as concentrações de soluções estudadas, foi praticamente constante, uma vez que os valores das concentrações de partículas apresentaram pequenas oscilações em torno da média, o que comprova a eficiência do atomizador empregado. Além disso, é possível notar que houve uma dependência entre a concentração de partículas geradas com a concentração de NaCl, indicando que quanto maior a concentração salina, maior a concentração de nanopartículas no aerossol polidisperso. Na solução com concentração de 1 g.L^{-1} , por exemplo, foram produzidas em média $2,49 \cdot 10^5 \text{ \#.cm}^{-3}$, enquanto na solução de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$, a média foi de $1,52 \cdot 10^5 \text{ \#.cm}^{-3}$, sendo o símbolo # correspondente ao número de partículas.

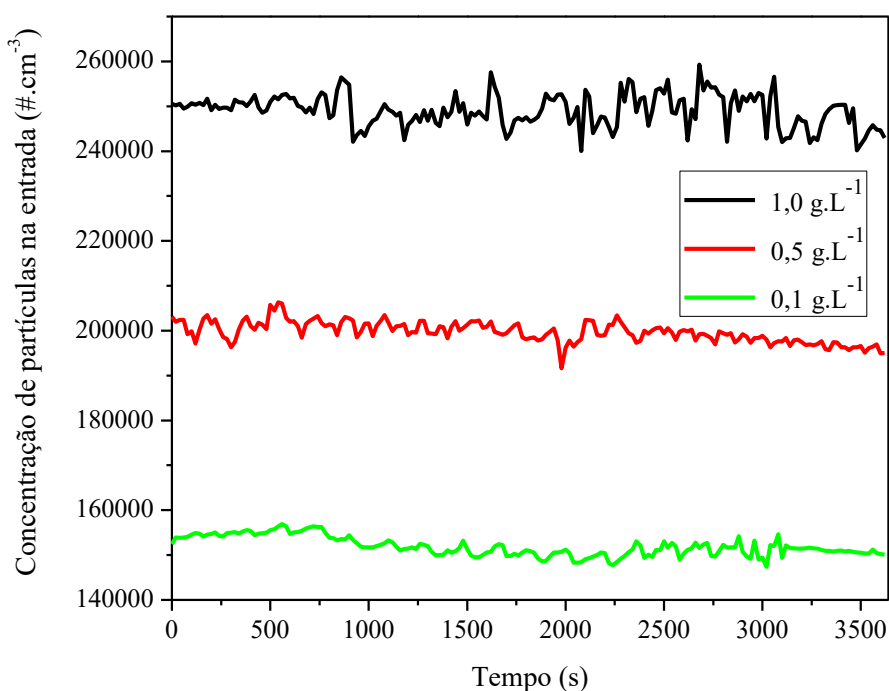


Figura 4.7: Concentrações de partículas geradas pelo atomizador comercial em função do tempo para cada solução estudada.

4.5 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO SMPS

De acordo com o manual do SMPS da TSI, estatísticas padrão baseadas em distribuições normais não são adequadas para a maioria das distribuições características de tamanhos de partículas suspensas no ar, uma vez que estas últimas possuem um comportamento assimétrico. Geralmente, a distribuição lognormal proporciona o melhor ajuste para os aerossóis. Por isso, a análise estatística adotada para as

distribuições de tamanhos de partículas de aerossol neste trabalho é baseada nessa distribuição.

De acordo com Hinds (1999), a distribuição lognormal é muito útil em situações nas quais a quantidade distribuída possui apenas valores positivos e abrange amplo intervalo de valores, cuja a relação entre o maior e o menor diâmetro seja superior a 10. Não há razão teórica fundamental para que os dados de tamanho de partícula se aproximem da distribuição lognormal, entretanto, esta é extensivamente aplicada à maioria dos aerossóis provenientes de uma única fonte, por proporcionar um bom ajuste e sua forma matemática é conveniente para lidar com as distribuições de momento e médias de momento.

O modelo lognormal, representado pela Equação 4.2, foi então ajustado aos dados experimentais da distribuição do tamanho de nanopartículas do aerossol de entrada no SMPS, ou seja, do aerossol polidisperso. Os parâmetros deste modelo foram estimados com o auxílio do *software Origin*, levando-se em consideração medidas descritivas para avaliar o ajuste do modelo para os dados, tais como o valor de R^2 e a distribuição dos resíduos.

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

Na Tabela 4.3 são apresentados os valores dos parâmetros da Equação 4.2 para cada concentração de solução avaliada. Como todos os coeficientes de correlação (R^2) foram superiores à 0,9 e a distribuição dos resíduos foi aleatória, pode-se afirmar que o modelo de distribuição lognormal se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais.

Tabela 4.3: Valores dos parâmetros do modelo lognormal para cada concentração de solução, referentes ao aerossol polidisperso.

Concentração g.L ⁻¹	y_0 (#.cm ⁻³)	x_c (#.cm ⁻³)	ω (#.cm ⁻³)	A (#.cm ⁻³)	R^2
0,1	1051,344	57,786	0,695	2,673.10 ⁶	0,924
0,5	5938,867	52,972	0,602	3,685.10 ⁶	0,932
1,0	5481,259	46,529	0,566	3,843.10 ⁶	0,924

Para todas as soluções salinas utilizadas têm-se os valores das concentrações de partículas de entrada em função do diâmetro, que foram obtidos pelo SMPS, bem como o ajuste lognormal, conforme mostrado na Figuras 4.8 a 4.10.

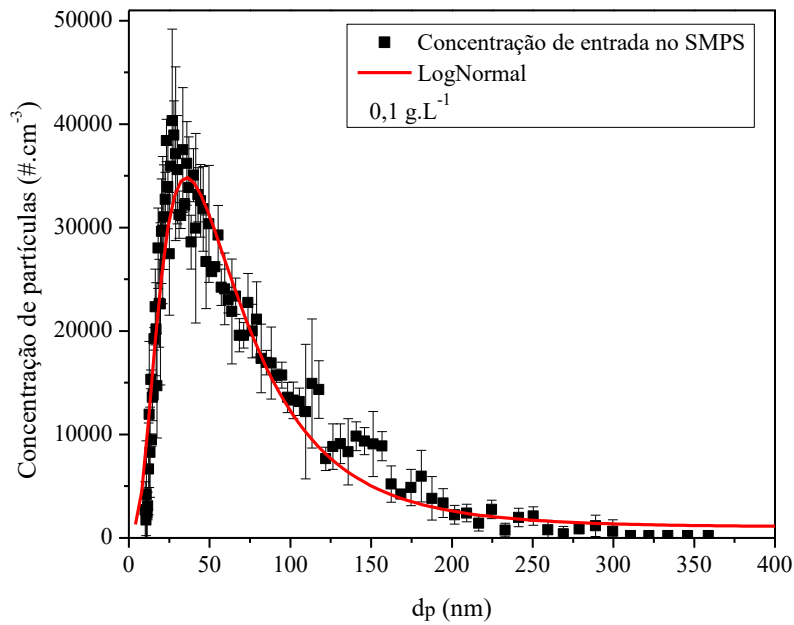


Figura 4.8: Concentrações de partículas no aerossol de entrada obtidas no SMPS para a concentração de NaCl de 0,1 g.L⁻¹.

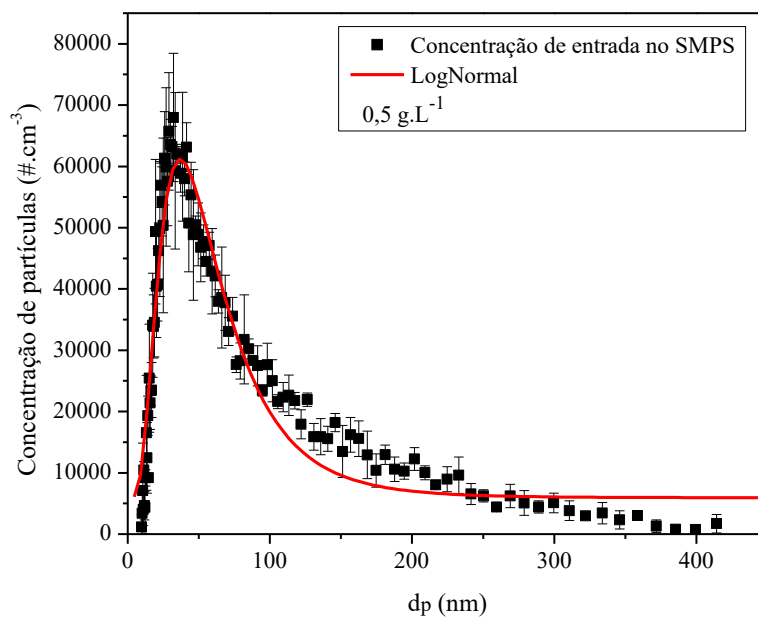


Figura 4.9: Concentrações de partículas no aerossol de entrada obtidas no SMPS para a concentração de NaCl de 0,5 g.L⁻¹.

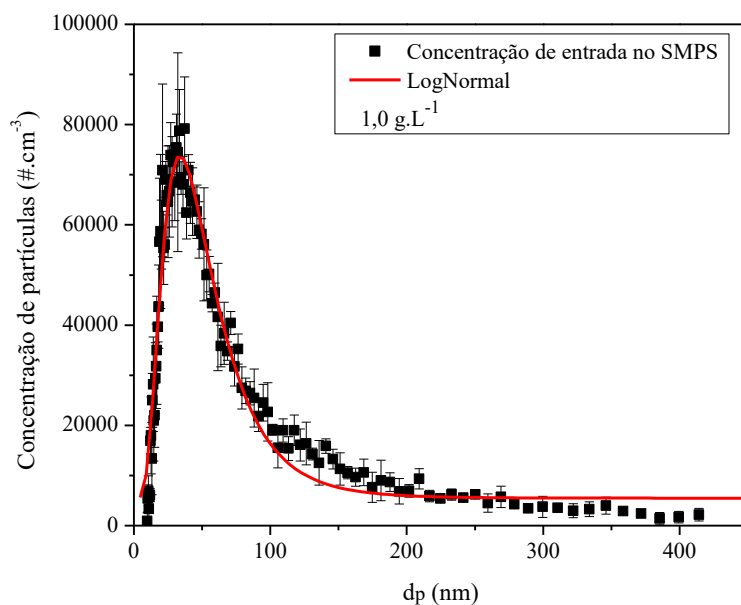


Figura 4.10: Concentrações de partículas no aerossol de entrada obtidas no SMPS para a concentração de NaCl de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

As distribuições de tamanhos de partículas de aerossóis geralmente apresentam desvios padrões elevados em comparação com seus tamanhos médios (WILLEKE e BARON, 2001), como pôde ser observado nos gráficos acima.

Na Figura 4.11 são apresentadas as 3 curvas sobrepostas das soluções utilizadas no atomizador comercial acoplado ao SMPS do DEQ/UFSCAR.

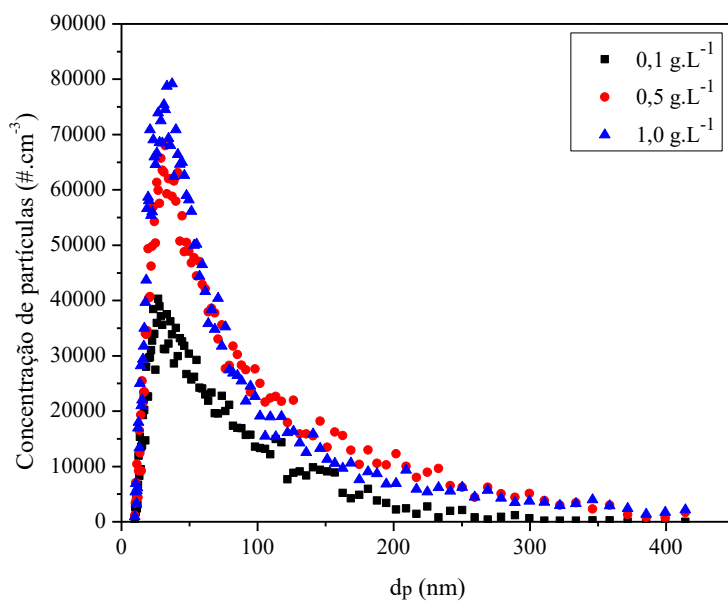


Figura 4.11: Curvas de aerossol de entrada para as três diferentes concentrações de NaCl utilizadas.

Verifica-se na Figura 4.11, que quanto maior a concentração da solução a ser atomizada, maior a concentração de partículas no aerossol formado e maior o diâmetro das partículas geradas, evidenciado pelo leve deslocamento das curvas de maior concentração para a direita.

Resultados semelhantes foram observados por Amaral (2010), que investigou a distribuição de tamanhos de nanopartículas geradas a partir de diferentes concentrações de solução de cloreto de sódio. No referido trabalho, foram avaliados dois atomizadores distintos, um construído no DEQ/UFSCar e o outro era um inalador comercial da marca NS, ambos do tipo duplo-fluido (gás-líquido). A distribuição de tamanhos e a concentração das partículas foram determinadas no SMPS, da TSI, sendo a amostragem feita diretamente no aerossol. Os resultados referentes às nanopartículas mostraram que a medida em que se aumenta a concentração da solução salina, há um aumento do diâmetro médio das partículas, assim como um incremento no número das mesmas. Segundo o autor, o aumento do diâmetro médio das partículas no aerossol está ligado ao fato de que gotas mais concentradas resultam em partículas maiores simplesmente por conterem maior massa de sal. Já o aumento do número de partículas, está associado ao fato de que uma gota, proveniente da atomização da solução, pode gerar durante seu processo de secagem mais do que uma partícula e essa tendência aumenta com o aumento da concentração da solução salina.

4.6 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO LONG-DMA

4.6.1 VAZÃO DE PARTÍCULAS MONODISPERSAS OU AEROSSOL CLASSIFICADO

A distribuição de tamanho de partículas monodispersas, provenientes do Long-DMA construído na FEQ/UFU, também é caracterizada pela distribuição lognormal. Dessa forma, utilizou-se o mesmo modelo, dado pela Equação 4.2, que foi empregado para o aerossol de entrada para ser ajustado aos dados experimentais do aerossol classificado.

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores dos parâmetros encontrados, para cada solução salina avaliada. Os valores obtidos de R^2 foram superiores a 0,9 e os resíduos apresentaram distribuição aleatória em torno de zero, indicando que os dados foram bem ajustados pelo modelo lognormal.

Tabela 4.4: Valores dos parâmetros do modelo lognormal para cada concentração de solução, referentes ao aerossol monodisperso.

Concentração g.L ⁻¹	y_0 (#.cm ⁻³)	x_c (#.cm ⁻³)	ω (#.cm ⁻³)	A (#.cm ⁻³)	R^2
0,1	689,435	79,463	0,584	$3,866 \cdot 10^5$	0,969
0,5	1407,876	74,204	0,589	$5,637 \cdot 10^5$	0,957
1,0	1440,663	64,929	0,505	$4,743 \cdot 10^5$	0,941

Nas Figuras 4.12, 4.13 e 4.14 são apresentadas as curvas de distribuição de aerossóis monodispersos em função do diâmetro de partícula, bem como o ajuste lognormal, para as concentrações de NaCl de 0,1; 0,5 e 1 g.L⁻¹, respectivamente.

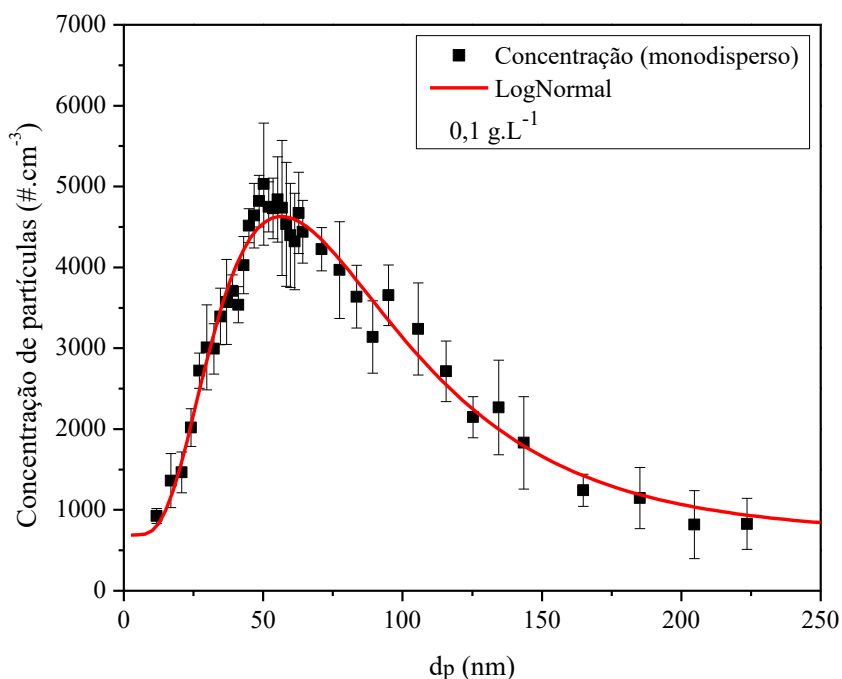


Figura 4.12: Valores da concentração de partículas no aerossol monodisperso proveniente do Long-DMA, para a concentração de NaCl de 0,1 g.L⁻¹.

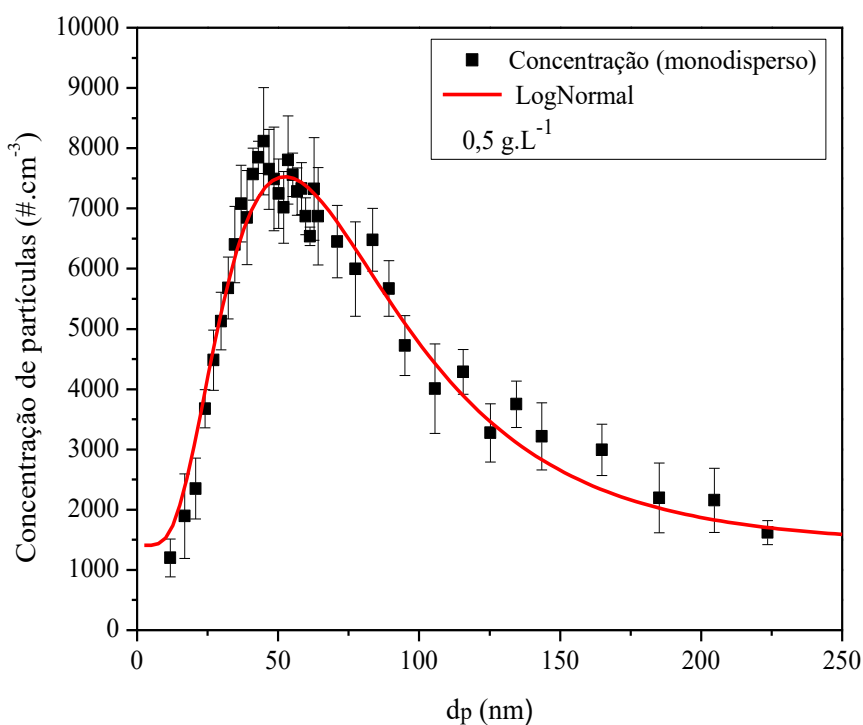


Figura 4.13: Valores da concentração de partículas no aerossol monodisperso proveniente do Long-DMA, para a concentração de NaCl de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

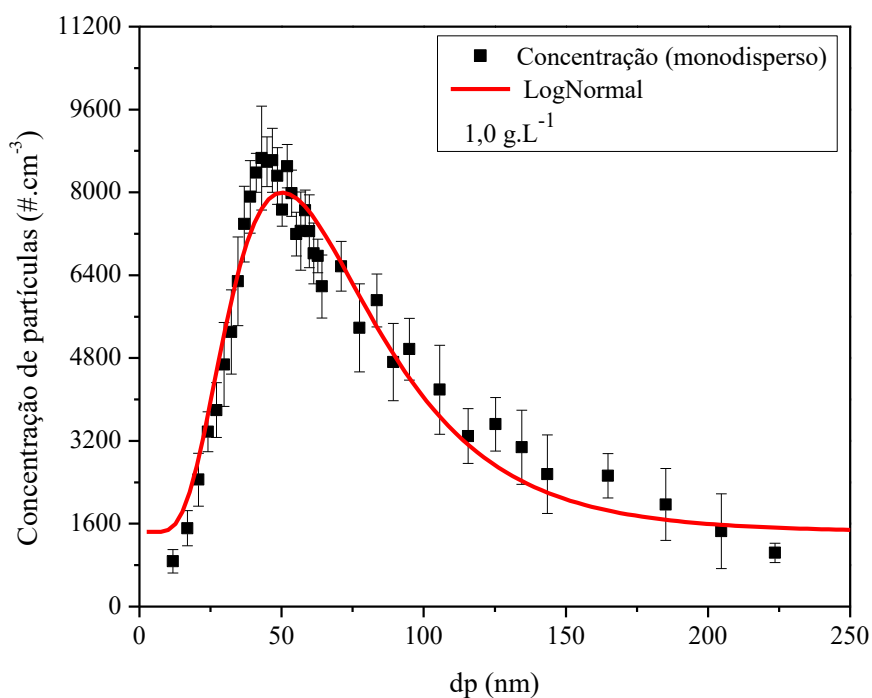


Figura 4.14: Valores da concentração de partículas no aerossol monodisperso proveniente do Long-DMA para a concentração de NaCl de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

As curvas apresentaram comportamento característico da distribuição assimétrica de tamanho de nanopartículas em aerossóis. Para a faixa de tensão trabalhada, foi possível classificar partículas com diâmetros entre 11,8 e 223,6 nm, sendo que as partículas com menores diâmetros (entre 11,8 e aproximadamente 50 nm) apresentaram um crescente aumento da concentração, até que fosse atingida uma concentração máxima. Já aquelas com diâmetros maiores, apresentaram redução gradual da concentração formando uma “cauda” mais longa à direita da ordenada.

Conforme já verificado anteriormente, o aumento da concentração da solução salina torna os picos de distribuição de tamanho de partículas mais altos, em virtude da maior concentração de nanopartículas no aerossol.

4.6.2 VAZÃO DE EXCESSO OU VAZÃO DE PARTÍCULAS NÃO CLASSIFICADAS

Com os valores das concentrações de nanopartículas presentes no aerossol de excesso em relação aos diâmetros médios, avaliou-se o modelo que melhor se ajustasse aos dados experimentais, através do *software Origin*, considerando três condições básicas: R^2 , menor número de parâmetros e a distribuição aleatória dos resíduos. Para todas as soluções salinas empregadas, o modelo dado pela Equação 4.3 apresentou o melhor ajuste.

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

Na Tabela 4.5 são mostrados os valores dos parâmetros da Equação 4.3 encontrados após o ajuste. Como todos os valores de R^2 foram superiores 0,96 e os resíduos apresentaram distribuição aleatória, pode-se afirmar que os dados foram bem ajustados pelo modelo.

Tabela 4.5: Valores dos parâmetros do modelo logistic para cada solução de NaCl, referentes ao aerossol de excesso.

Concentração g.L ⁻¹	A_1	A_2	x_0	p	R^2
0,1	53407,864	30267,250	29,661	2,543	0,968
0,5	90760,038	66893,333	36,173	2,735	0,975
1,0	109610,164	75748,530	30,163	3,574	0,989

Nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 estão representados os resultados das vazões de excesso para as três concentrações da solução de NaCl, assim como o ajuste realizado.

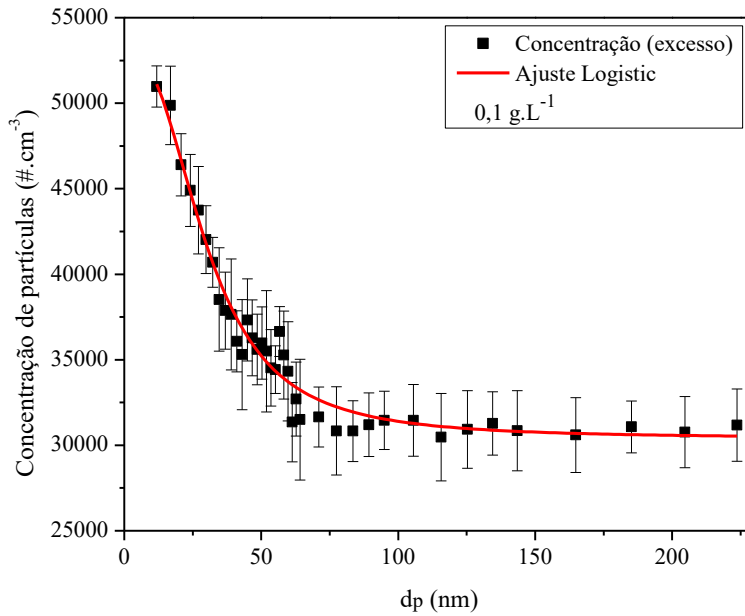


Figura 4.15: Valores da concentração de partículas no aerossol de excesso proveniente do Long-DMA para a concentração de NaCl de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$.

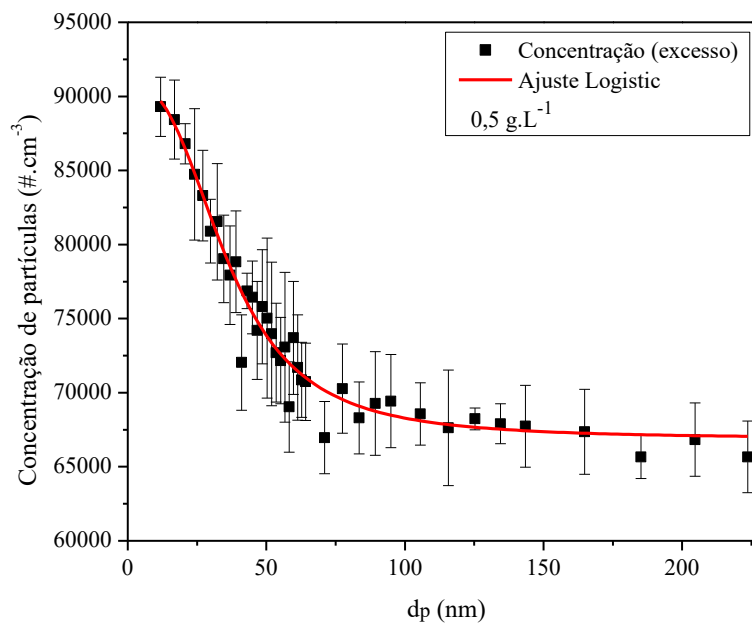


Figura 4.16: Valores da concentração de partículas no aerossol de excesso proveniente do Long-DMA para a concentração de NaCl de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

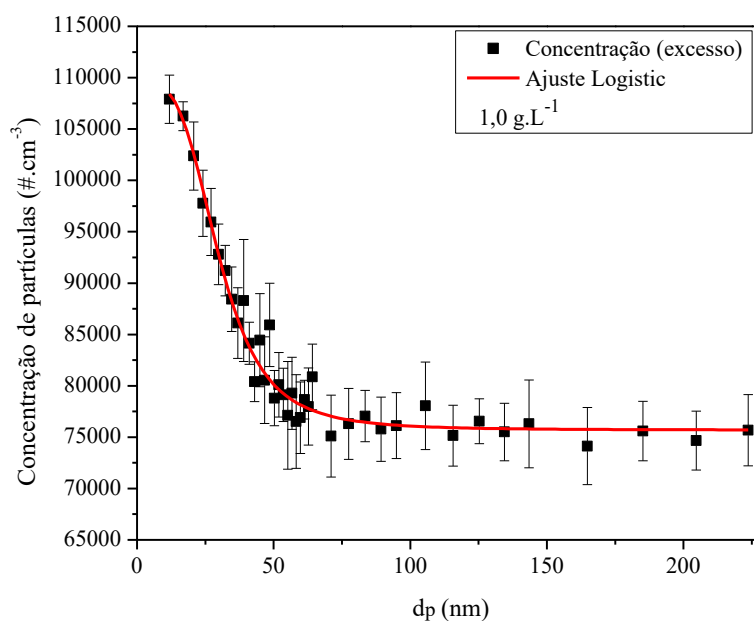


Figura 4.17: Valores da concentração de partículas no aerossol de excesso proveniente do Long-DMA para a concentração de NaCl de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Nota-se que as curvas de excesso apresentam um declínio da concentração de partículas com o aumento do diâmetro médio, isto é, com o aumento da tensão elétrica, até atingir um valor praticamente constante. Esse comportamento era algo esperado uma vez que elevadas tensões aplicadas ao eletrodo central implicam no aumento do acúmulo de partículas no interior do DMA, bem como no declínio da concentração de partículas monodispersas, possibilitando atingir uma concentração de partículas praticamente constante no aerossol de excesso.

O ajuste realizado, para todas as concentrações salinas avaliadas, conseguiu descrever de forma satisfatória os dados experimentais, representando o comportamento médio dos dados.

4.6.3 COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS

Pelo balanço de mobilidade proposto, baseado na distribuição de cargas de Wiedensohler (1988), para cada tensão são contabilizadas na corrente de aerossol monodisperso todas as partículas de determinado diâmetro e carga +1. Na corrente de excesso são contabilizadas todas as partículas neutras, negativas e as positivas com mobilidade elétrica inferior à faixa de mobilidade necessária para classificação na fenda.

A seguir serão apresentadas as comparações entre os resultados experimentais e o modelo de mobilidade proposto.

Aerossol Monodisperso

Nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 são apresentadas as curvas do balanço de mobilidade proposto e os resultados experimentais do aerossol monodisperso para as diferentes concentrações de solução utilizadas.

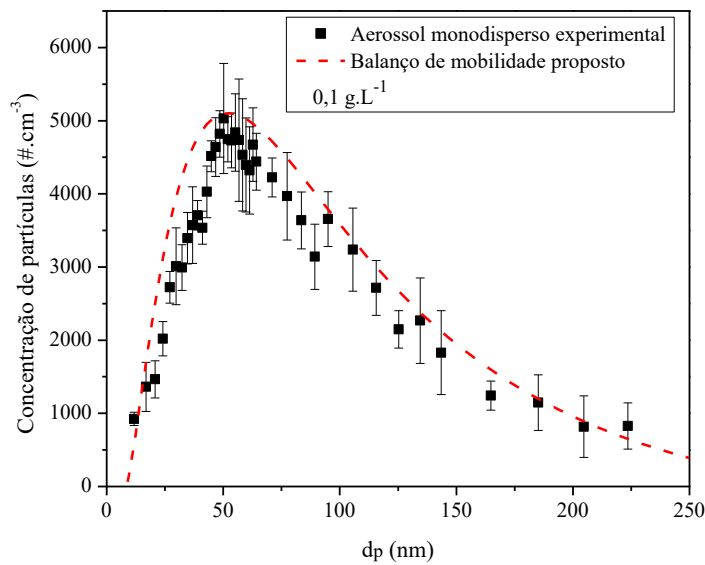


Figura 4.18: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol monodisperso utilizando concentração de NaCl de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$.

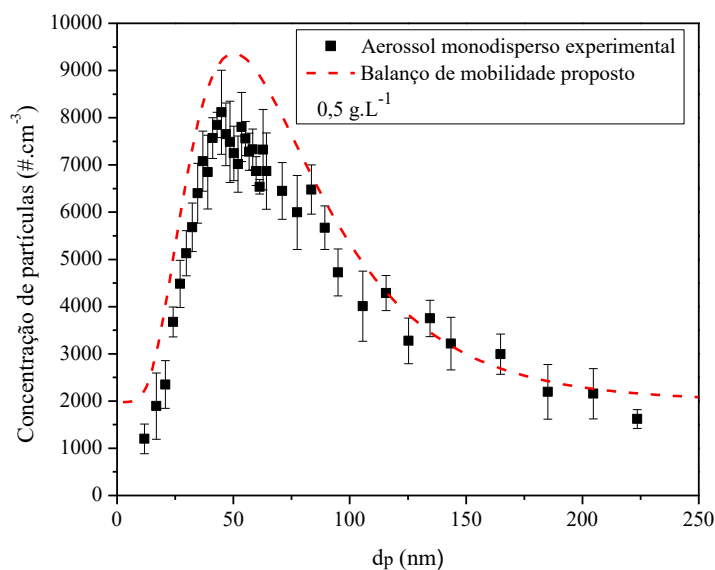


Figura 4.19: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol monodisperso utilizando concentração de NaCl de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

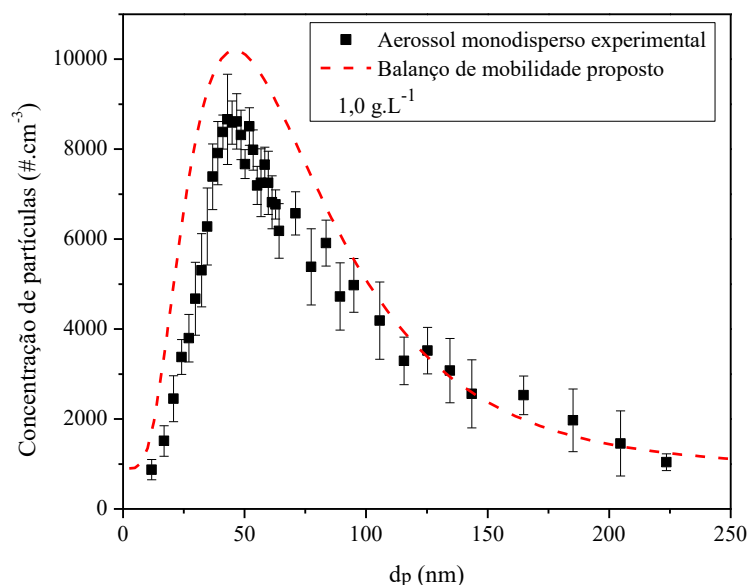


Figura 4.20: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol monodisperso utilizando concentração de NaCl de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Verifica-se que o balanço de mobilidade proposto apresentou uma boa representação qualitativa para as correntes monodispersas das três soluções salinas analisadas. Quantitativamente, o modelo obteve concentrações de partículas predominantemente superiores em relação aos dados experimentais e exibiu melhor representação para a solução menos concentrada. Nota-se, também, que o afastamento entre as duas curvas observadas (teórica e experimental) aumentou com o aumento da concentração da solução. Como já visto, o aumento da concentração da solução implica no aumento do número de partículas geradas pelo atomizador, dessa forma, este afastamento pode estar relacionado à uma possível limitação do contador (CPC) devido ao grande número de partículas a serem contabilizadas.

Outros fatores podem ter contribuído para o distanciamento entre o modelo e os dados experimentais, tais como a utilização de alguns instrumentos/acessórios que não possuíam a precisão necessária para o estudo de nanopartículas, assim como a possibilidade de alguma hipótese adotada no balanço de mobilidade proposto estar superestimando as concentrações de partículas classificadas pela fenda, sendo necessária uma verificação mais aprofundada do modelo.

Aerossol de excesso

Nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23 são apresentadas as curvas do balanço de mobilidade proposto e os resultados experimentais do aerossol de excesso para as diferentes concentrações utilizadas.

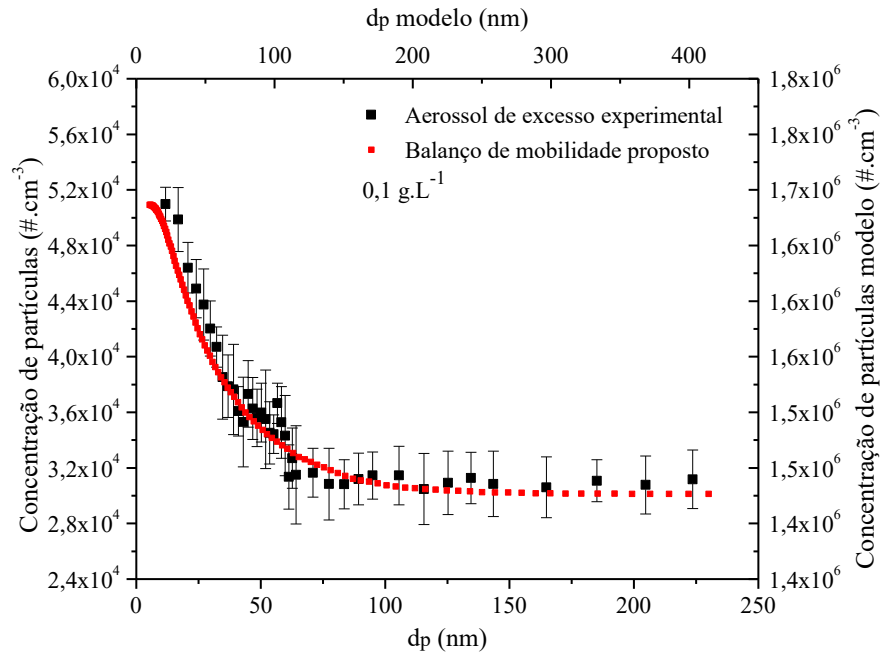


Figura 4.21: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol de excesso utilizando concentração de NaCl de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$.

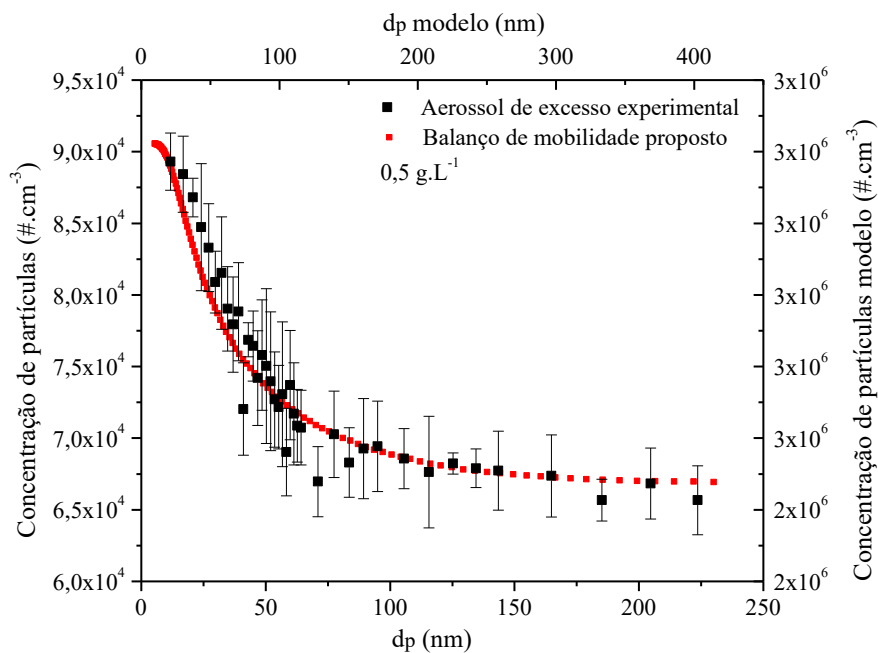


Figura 4.22: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol de excesso utilizando concentração de NaCl de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$.

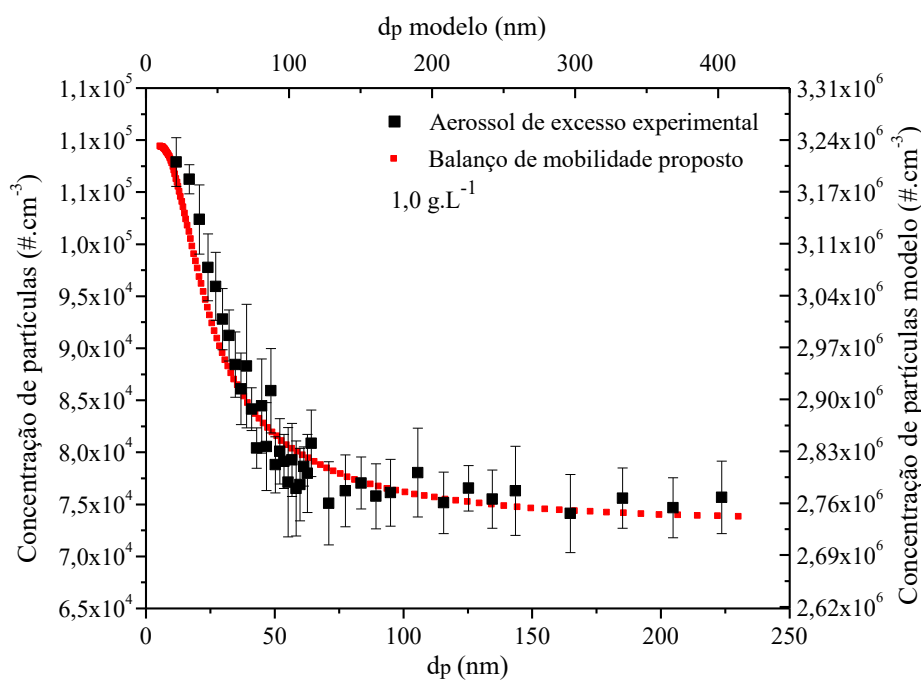


Figura 4.23: Balanço de mobilidade proposto e os dados experimentais correspondentes ao aerossol de excesso utilizando concentração de NaCl de $1,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Nota-se, nas figuras apresentadas acima, que o balanço de mobilidade proposto exibiu uma boa descrição qualitativa dos dados experimentais das correntes de excesso. Entretanto, em termos quantitativos, houve diferenças significativas nos valores das concentrações de partículas, sendo da ordem de aproximadamente 10^2 #.cm^{-3} . Este fato pode estar associado à limitação do contador de partículas, uma vez que este é capaz de contabilizar concentrações de no máximo 1.10^5 #.cm^{-3} . Além disso, existe a possibilidade de alguma suposição adotada para a predição da concentração de partículas no aerossol de excesso ter contribuído para a superestimação de seus valores.

Devido a esta diferença entre as ordens de grandeza das concentrações de partículas, foram consideradas nas Figuras 4.21 a 4.23 duas escalas, a ordenada da esquerda e a abscissa da base referem-se aos resultados experimentais, enquanto que a ordenada da direita e a abscissa superior estão relacionadas ao balanço de mobilidade de cargas proposto. Com isso, foi feita uma aproximação das curvas dos valores experimentais e dos valores teóricos para melhor visualização da semelhança entre as suas tendências.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões referentes ao estudo da mobilidade elétrica e sua aplicabilidade na classificação de nanopartículas, assim como sobre o desempenho do Long-DMA estudado.

Com base nos objetivos propostos e após a análise dos resultados experimentais e do balanço de mobilidade proposto, foi possível concluir que:

- ✓ O Long-DMA, projetado e construído na FEQ/UFU, foi capaz de produzir correntes monodispersas, evidenciando a sua capacidade de classificação de nanopartículas;
- ✓ O atomizador comercial utilizado foi capaz de produzir concentrações uniformes de nanopartículas ao longo do tempo. O aumento da concentração da solução salina aumentou a concentração de nanopartículas geradas pelo atomizador;
- ✓ Os ajustes realizados conseguiram descrever de forma satisfatória os dados experimentais dos aerossóis de entrada, monodisperso e de excesso;
- ✓ O balanço de mobilidade proposto, baseado na distribuição de cargas de Wiedensohler (1988), apresentou uma boa representação qualitativa dos dados das correntes monodispersas para as três soluções de NaCl analisadas (0,1; 0,5 e 1,0 g.L⁻¹). Quantitativamente, o modelo obteve concentrações de partículas predominantemente superiores em relação aos dos dados experimentais e exibiu melhor representação para a solução com concentração de 0,1 g.L⁻¹. Além disso, foi notado que o afastamento entre as duas curvas observadas (teórica e experimental) aumentou com o aumento da concentração da solução;
- ✓ O balanço de mobilidade proposto apresentou uma boa representação qualitativa dos dados das correntes de excesso para as três soluções de NaCl analisadas. Quantitativamente, houve diferenças significativas nos valores das concentrações de partículas, na ordem de 10² #.cm⁻³;
- ✓ O analisador de mobilidade elétrica mostrou-se promissor para a produção de aerossóis monodispersos, com o custo de aproximadamente 10% do valor do equipamento comercial.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar ensaios com soluções de NaCl menos concentradas;
- Verificar de forma mais aprofundada as hipóteses adotadas no balanço de mobilidade proposto para a predição das concentrações de partículas no aerossol monodisperso e de excesso;
- Realizar ensaios com nanopartículas comerciais para calibração do Long-DMA (ex. nanopartículas comerciais de poliestireno);
- Estimar as concentrações de partículas do aerossol de entrada a partir dos dados referentes ao aerossol monodisperso;
- 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 ou tipos de DMAs (ex. Nano-DMA) para novas análises da separação de nanopartículas;
- Trabalhar com outros valores de vazões de entrada e saída de aerossol, para verificar a sua influência na classificação de nanopartículas;
- Utilizar/testar um contador de partículas que seja capaz de mensurar concentrações superiores ao do equipamento utilizado nesta dissertação;

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, C. D. Estudo da geração de nanopartículas a partir da atomização de soluções de cloreto de sódio. Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2010.

AREFIN, A. M. E.; MASUD, M. H.; JOARDDER, M. U. H.; AKHTER, M. S. A monodisperse-aerosol generation system: Design, fabrication and performance. *Particuology*, v. 34, p. 118-125, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2017.03.005>.

BISKOS, G. Theoretical and Experimental Investigation of the Differential Mobility Spectrometer. Tese de Doutorado. Universidade de Cambridge, 2004.

BOFFA, C. V.; PFENDER E. Controlled generation of monodisperse aerosols in the submicron range. *Aerosol Science*, v. 4, p. 103-112, 1973. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(73\)90062-1](https://doi.org/10.1016/0021-8502(73)90062-1).

CHEN, D. R.; PUI, D. Y. H.; HUMMES, D.; FISSANT, H.; QUANT, F. R.; SEM, G. J., Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (NanoDMA). *Journal Aerosol Science*, v.29, n. 5/6, p. 497-509, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)10018-0](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)10018-0).

COLBECK, I.; LAZARIDIS, M. *Aerosol Science: Technology and Applications*. 1 ed. United Kingdom: John Willey & Sons Ltd, 2014. ISBN: 978-1-119-97792-6.

DALCIN, M. G. Geração de nanopartículas monodispersas em correntes gasosas. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2013.

ELSAESSER, A.; HOWARD, C. V. Toxicology of nanoparticles. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 64, p. 129-137, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2011.09.001>.

FALAGUASTA, M. C. R.; Estudo do desempenho de um precipitador eletrostático operando na captura de partículas submicrométricas e nanométricas. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.

FIGUEIREDO, M. Medição/detecção de nanopartículas suspensas no ar ambiente. Enciclopédia Biosfera, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v.8, n.15, p. 1845-1865, 2012.

FLAGAN, R. C. Differential Mobility Analysis of Aerosols: A Tutorial. KONA Powder and Particle Journal, v. 26, p. 254-268, 2008. <https://doi.org/10.14356/kona.2008023>.

HERNANDEZ-SIERRA, A.; ALGUACIL, F.J.; ALONSO, M. Unipolar charging of nanometer aerosol particles in a corona ionizer. Journal of Aerosol Science, v. 34, p. 733-745, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00033-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00033-8).

HINDS, W. C. Aerosol Technology: properties, behavior and measurement of airborne particles. 2. ed. New York: John Willey & Sons, 1999. ISBN: 978-0-471-19410-1.

HONTAÑÓN, E.; KRUIS, F. E. A Differential Mobility Analyzer (DMA) for size selection of nanoparticles at high flow rates. Aerosol Science and Technology, v. 43, n.1, p. 25-37, 2009. <https://doi.org/10.1080/02786820802446812>.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). Particle size analysis — Particle tracking analysis (PTA) method. ISO 19430, 2016.

INTRA, P; TIPPAYAWONG, N. An overview of differential mobility analyzers for size classification of nanometer-sized aerosol particles. Journal of Science and Technology, v. 30, n. 2, p. 243-256, 2008. ISSN: 01253395.

KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. Arabian Journal of Chemistry, King Saud University, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.

KHANNA, V.; BAKSHI, B. R.; LEE, L. J. Carbon nanofiber production: Life cycle energy consumption and environmental impact. Journal of Industrial Ecology, v. 12, n. 3, p. 394-410, 2008. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2008.00052.x>.

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

KOUSAKA, Y.; OKUYAMA K.; ADACHI M.; MIMURA, T. Effect of Brownian diffusion on electrical classification of ultrafine aerosol particles in differential mobility

analyzer. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 19, n.5, p. 401-407, 1986. <https://doi.org/10.1252/jcej.19.401>.

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

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

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

OBERDÖRSTER, G.; OBERDÖRSTER, E.; OBERDÖRSTER, J. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental health perspectives*, v. 113, n. 7, p. 823-839, 2005. <https://doi.org/10.1289/ehp.7339>.

OSORIO, M. T.; OSORIO, E.; AGUILERA, F. S.; CASTILLO, A. L. M.; TOLEDANO, M.; OSORIO, R. Improved reactive nanoparticles to treat dentin hypersensitivity. *Acta Biomaterialia*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.03.033>.

PREINING, O. The Physical Nature of Very, Very Small Particles and its Impacts on Their Behavior. *Journal of Aerosol Science*, v. 29, n. 5/6, p. 481-495, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)10046-5](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)10046-5).

PUI, D. Y. H.; CHEN, D. R. Nanometer particles: A new frontier for multidisciplinary research. *Journal of Aerosol Science*, v. 28, n. 4, p. 539-544, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(96\)00495-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(96)00495-8).

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

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. *Química Nova*, São Paulo, v. 27, n.6, p. 1028-1029, 2004. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600031>.

SCHMALZ, G.; HICKEL, R.; VAN LANDUYT, KL.; REICHL, FX. Nanoparticles in dentistry. *Dental materials*, v. 11, p. 1298-1314, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.08.193>.

SOYSAL, U.; GEHIN, E.; ALGRE, E.; BERTHELOT, B.; DA, G.; ROBINE, E. Aerosol mass concentration measurements: Recent advancements of real time nano/micro systems. *Journal of Aerosol Science*, v. 114, p. 42-54, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.09.008>.

VIVAS, M. M. Cargadores de aerosoles submicrométricos: Cargador bipolar radiactivo de baja actividad y cargador unipolar corona. Tese de Doutorado. Universidade Carlos III de Madri, 2007. <http://hdl.handle.net/10016/2463>.

WANG, C.; FRIEDLANDER, S. K.; MÄDLER, L. Nanoparticle aerosol science and technology: An overview. *China Particuology*, v. 3, n. 5, p. 243-254, 2005. [https://doi.org/10.1016/S1672-2515\(07\)60196-1](https://doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60196-1).

WHO. Air pollution levels rising in many of the world's poorest cities. Visto em 4 de abril de 2018. <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2016/air-pollution>.

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. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(88\)90278-9](https://doi.org/10.1016/0021-8502(88)90278-9).

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

WILLEKE, K.; BARON, P. A. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. ISBN: 978-0-470-38741-2.

WINKLMAYR, W.; REISCHL, G. P.; LINDNER, A. O.; BERNER, A. A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *Journal of Aerosol Science*, v. 22, n. 3, p. 289-296, 1991. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(05\)80007-2](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(05)80007-2).

WONG, C.M.; TSANG, H.; LAI, H. K.; THOMAS, G. N.; LAM, K. B.; CHAN, K. P.; ZHENG, Q.; AYRES, J. G.; LEE, S. Y.; LAM, T. H.; THACH, T. Q. Cancer mortality risks from long-term exposure to ambient fine particle. *Cancer Epidemiology*

Biomarkers & Preventio, v. 25, n. 5, p. 839-845, 2016. <https://doi.org/10.1158/1055-9965.EPI-15-0626>.

ZHANG W. X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 5, p. 323-332, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1025520116015>.

ZHANG, S. H.; AKUTSU Y.; RUSSELL, L. M.; FLAGAN, R. C.; SEINFELD, J. H. Radial Differential Mobility Analyzer. *Aerosol Science and Technology*, n. 23, p. 357-372, 1995. <https://doi.org/10.1080/02786829508965320>.

ZOCCAL, J. V. M. Síntese e Caracterização de Nanopartículas de TiO₂ pelo Método do Precursor Polimérico. Tese de Doutorado. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2010.