



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



**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM ANALISADOR
ELETROSTÁTICO DE BAIXO CUSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE
TAMANHOS DE NANOPARTÍCULAS**

EDUARDA CRISTINA DE MATOS CAMARGO

Uberlândia – MG
2019



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



**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM ANALISADOR
ELETROSTÁTICO DE BAIXO CUSTO PARA CLASSIFICAÇÃO DE
TAMANHOS DE NANOPARTÍCULAS**

Eduarda Cristina de Matos Camargo

Orientador: Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca

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

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

C172a Camargo, Eduarda Cristina de Matos, 1990-
2019 Avaliação do desempenho de um analisador eletrostático de baixo custo para classificação de tamanhos de nanopartículas [recurso eletrônico] / Eduarda Cristina de Matos Camargo. - 2019.

Orientador: Fábio de Oliveira Arouca.
Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2019.319>
Inclui bibliografia.
Inclui ilustrações.

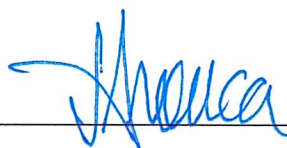
1. Engenharia química. 2. Aerossóis. 3. Nanopartículas. 4. . I. Arouca, Fábio de Oliveira, 1977- (Orient.) II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.0

Maria Salete de Freitas Pinheiro - CRB6/1262

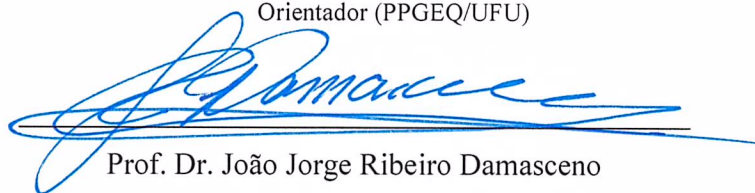
TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 18 DE FEVEREIRO DE 2019.

BANCA EXAMINADORA



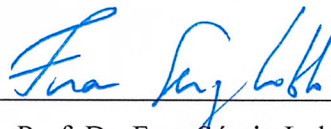
Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca

Orientador (PPGEQ/UFU)



Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno

Orientador PPGEQ/UFU



Prof. Dr. Fran Sérgio Lobato

FEQ/UFU



Prof.ª Dr.ª Marina Seixas Pereira

FEQ/UFU



Prof. Dr. Edu Barbosa Arruda

DEQ/UFTM



Prof.ª Dr.ª Maurielem Guterres Dalcin

ICT/UNIFAL

Dedicatória

À minha mãe, Eurídice Matos, por confiar em mim em todos os momentos, pelo carinho, amor incondicional, dedicação, conforto e apoio. À minha avó Maria Matos (*in memoriam*) por ter ficado ao meu lado e incentivado minhas escolhas. Aos familiares, pelas orações e apoio.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, que foi meu suporte nos momentos mais difíceis e sempre me mostrou o melhor caminho.

À minha mãe Eurídice, meu infinito agradecimento. Sem ela, nada disso seria possível. Esteve sempre ao meu lado em todos os momentos, orando por mim e sempre acreditando. Mesmo quando eu achava que era impossível dar certo, ela estava lá para me mostrar que quem acredita, vai longe. Além de ser um anjo na minha vida, me deu o melhor presente de todos, Toddy, meu filho de quatro patas, fiel companheiro, que ficava ao meu lado independente do meu humor e conseguia arrancar minhas maiores risadas. Com ele, aprendi o significado de amor verdadeiro e amizade sincera. Gratidão, amor sincero e infinito pelos meus outros *dogs*: Theo, Tequila e Tobias (*in memoriam*), sem vocês os dias não teriam a mesma felicidade.

Aos meus irmãos, tios, tias, primos e primas que sempre me apoiaram e torceram por mim. Obrigada por toda a ajuda e incentivo.

Aos meus amigos, Ocineria Fidel, Letícia Leal, Yanne Kyriakidis, Renato Ruivo, João Victor Longhi, agradeço por sempre estarem dispostos a ouvirem meus lamentos, por me incentivarem e por toda ajuda, vocês foram fundamentais nesta conquista. Obrigada pela amizade!

Aos orientadores, Fábio O. Arouca e João Jorge R. Damasceno, agradeço por toda a disponibilidade, empenho e conhecimentos compartilhados durante esses anos. Muito obrigada!

À UNIFEI, à direção/secretaria do IRN e aos professores/coordenação do curso de Engenharia Química, o meu imenso agradecimento pela compreensão e liberação para conclusão dessa tese.

Aos funcionários da FEQ: Maria Cecília, Silvino, Silvana, Thiago, Roberta, Paulo. Obrigada pela colaboração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Obrigada pela oportunidade concedida.

Agradeço imensamente ao professor Fran Sérgio Lobato por toda atenção e ajuda me dada para melhor aprimoramento dessa tese.

Enfim, o meu muito obrigada a todos, que com boa intenção, colaboraram para a realização deste trabalho.

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

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xii
SIMBOLOGIA	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT	xvi
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Nanopartículas.....	5
2.2 Propriedades do Aerossol.....	6
2.3 Propriedades das Partículas do Aerossol.....	7
2.3.1 Mobilidade Mecânica.....	8
2.3.2 Mobilidade Elétrica.....	10
2.4 Nanotecnologia	11
2.4.1 Aplicações da Nanotecnologia.....	12
2.4.2 Impactos e Efeitos da Nanotecnologia.....	16
2.5 Analisadores de Mobilidade Elétrica	17
2.5.1 Carregamento Elétrico de Aerossóis.....	18
2.5.2 Ionização do Gás.....	20
2.5.3 Classificadores de Mobilidade Elétrica.....	22
2.5.4 Classificador de Partículas por Mobilidade De Varredura (SMPS).....	26
2.5.5 Outros Equipamentos para Amostragem de Partículas.....	28
2.5.6 Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA).....	31
2.6 Fundamentação Teórica	34
2.6.1 Componentes da velocidade da partícula.....	34

2.6.2 Cálculo do diâmetro das partículas presentes no aerossol monodisperso.....	36
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 Unidade Experimental.....	41
3.1.1 Compressor de ar.....	42
3.1.2 Filtros de purificação de ar.....	43
3.1.3 Atomizador Comercial.....	43
3.1.4 Contador de partículas.....	44
3.1.5 Outros equipamentos utilizados.....	45
3.1.6 Nano-Analisador de Mobilidade Diferencial (Nano - DMA).....	45
3.2 Procedimento Experimental.....	47
3.2.1 Medição da Espessura da Fenda de Classificação do DMA.....	47
3.2.2 Preparação das Concentrações de NaCl.....	48
3.2.3 Estudo do Comportamento do Nano-DMA.....	48
3.2.4 Coleta de resultados no SMPS (DEQ/UFSCar) e no Nano-DMA (FEQUI/UFU).....	50
4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1 Ajustes no Nano-DMA.....	53
4.2 Projeto do Nano-DMA.....	55
4.3 Análise do Balanço de Distribuição de Cargas.....	60
4.4 Medição da Espessura da Fenda de Classificação do Nano-DMA.....	65
4.5 Resultados dos Testes Preliminares.....	65
4.6 Estudo da concentração de nanopartículas geradas em função da concentração salina usada....	75
4.7 Análise dos resultados obtidos no SMPS (DEQ/UFSCar) e no Nano-DMA (FEQUI/UFU).....	76
4.7.1 Análise dos resultados do SMPS.....	76
4.7.2 Estudo do Comportamento do Nano-DMA.....	80
5 – CONCLUSÃO.....	107

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	108
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Área útil dentro do Nano-DMA.....	35
Figura 2.2 - Distribuição de vazões dentro do DMA.	36
Figura 3.1 – Unidade experimental de classificação de nanopartículas.....	42
Figura 3.2 - Gerador Atomizador TSI, modelo 9302.	43
Figura 3.3 - Contador de Partículas por Condensação.	44
Figura 3.4 – Nano - Analisador de Mobilidade Diferencial.	46
Figura 3.5 – Base do Nano-DMA com as saídas de aerossol representadas.	47
Figura 3.6 - Equipamento SMPS do DEQ/UFSCar é constituído por: (1) Classificador Eletrostático; (2) Impactador Inercial; (3) Nano-DMA e (4) Contador de Partículas.....	51
Figura 3.7 – Vista lateral do Nano-DMA da TSI utilizado no SMPS.	51
Figura 4.1 – (a) Vista superior da base do equipamento; (b) Vista lateral do corpo do Nano-DMA; (c) Vista lateral do cabeçote e parte do eletrodo central e; (d) Nano-DMA, respectivamente.	54
Figura 4.2 – Vista interna do cabeçote do Nano-DMA, mostrando a placa de acrílico.	54
Figura 4.3 – Diâmetro da partícula variando com a Tensão aplicada ao DMA.	57
Figura 4.4 - Mobilidade elétrica das partículas em função do diâmetro para diferentes cargas.	59
Figura 4.5 - Distribuição de probabilidades de cargas em função do diâmetro das partículas.	60
Figura 4.6 - Classificação de nanopartículas por mobilidade elétrica.	62
Figura 4.7 – Concentração de Partículas encontrada pela Distribuição de Cargas proposta para: (a) o Aerossol Monodisperso e (b) Vazão de Excesso.	63
Figura 4.8 – Concentração de Partículas encontrada pela Distribuição de Cargas proposta para o Aerossol.....	64
Figura 4.9 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 0,1 g/L.....	66

Figura 4.10 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 0,5 g/L.....	67
Figura 4.11 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 1,0 g/L.....	68
Figura 4.12 - Curva do Aerossol Monodisperso para as 3 diferentes concentrações de NaCl usadas nos testes preliminares.	69
Figura 4.13 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 1,0 g/L.....	70
Figura 4.14 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 1,5 g/L.....	71
Figura 4.15 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 2,0 g/L.....	72
Figura 4.16 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 2,5 g/L.....	73
Figura 4.17 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 3,0 g/L.....	74
Figura 4.18 - Curva do Aerossol Monodisperso para as 5 diferentes concentrações de NaCl usadas nos novos testes preliminares.	75
Figura 4.19 - Concentração de partículas no aerossol em função da concentração de sal na solução do atomizador.....	76
Figura 4.20 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.....	78
Figura 4.21 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.....	78
Figura 4.22 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.....	79
Figura 4.23 - Curva do Aerossol de Entrada para as três diferentes concentrações de NaCl utilizadas (0,01; 0,1 e 0,2 g/L).....	79
Figura 4.24 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.....	81

Figura 4.25 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.....	81
Figura 4.26 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.....	82
Figura 4.27 - Curva do Aerossol Monodisperso para as três diferentes concentrações de NaCl usadas.	83
Figura 4.28 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Excesso para a concentrações de NaCl de 0,01 g/L.....	84
Figura 4.29 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Excesso para a concentrações de NaCl de 0,1 g/L.....	85
Figura 4.30 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Excesso para a concentrações de NaCl de 0,2 g/L.....	85
Figura 4.31 – Concentração Teórica para o Aerossol Monodisperso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,01 g/L.....	87
Figura 4.32 – Concentração Teórica para o Aerossol Monodisperso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,1 g/L.....	87
Figura 4.33 – Concentração Teórica para o Aerossol Monodisperso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,2 g/L.....	88
Figura 4.34 – Área abaixo da curva para o Aerossol Monodisperso encontrado no: (a) SMPS (teórico) e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.....	89
Figura 4.35 – Área abaixo da curva para o Aerossol Monodisperso encontrado no: (a) SMPS (teórico) e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.....	90
Figura 4.36 – Área abaixo da curva para o Aerossol Monodisperso encontrado no: (a) SMPS (teórico) e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.....	91
Figura 4.37 – Concentração Teórica para o Aerossol de Excesso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,01 g/L.....	93
Figura 4.38 – Concentração Teórica para o Aerossol de Excesso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,1 g/L.....	94
Figura 4.39 – Concentração Teórica para o Aerossol de Excesso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,2 g/L.....	94

Figura 4.40 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Excesso encontrado no: (a) SMPS (teórico) e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.....	96
Figura 4.41 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Excesso encontrado no: (a) SMPS (teórico) e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.....	97
Figura 4.42 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Excesso encontrado no: (a) SMPS (teórico) e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.....	98
Figura 4.43 – Comparação entre o Aerossol de Entrada no Nano-DMA (pelo balanço de distribuição de cargas proposto) e a concentração de partículas no Aerossol de Entrada dada pelo SMPS para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.....	100
Figura 4.44 – Comparação entre o Aerossol de Entrada no Nano-DMA (pelo balanço de distribuição de cargas proposto) e a concentração de partículas no Aerossol de Entrada dada pelo SMPS para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.....	100
Figura 4.45 – Comparação entre o Aerossol de Entrada no Nano-DMA (pelo balanço de distribuição de cargas proposto) e a concentração de partículas no Aerossol de Entrada dada pelo SMPS para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.....	101
Figura 4.46 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Entrada encontrado no: (a) SMPS (teórico) e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.....	103
Figura 4.47 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Entrada encontrado no: (a) SMPS (teórico) e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.....	104
Figura 4.48 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Entrada encontrado no: (a) SMPS (teórico) e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.....	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann sobre partículas de aerossol.	20
Tabela 2.2 – Coeficientes do Modelo de Distribuição Bipolar da fórmula de Wiedensohler. .	21
Tabela 2.3 - Distribuição de cargas em partículas bipolarmente carregadas de acordo com as equações de Wiedensohler.	22
Tabela 3.1 - Relação entre pressão de entrada e taxa de saída de aerossol.	44
Tabela 4.1 – Resultados obtidos após as iterações.	57
Tabela 4.1 – Resultados obtidos após as iterações (continuação).	58
Tabela 4.2 - Coeficientes da Equação de Wiedensohler (1988).	59
Tabela 4.3 - Medidas da Espessura da Fenda de Classificação do Nano-DMA.	65
Tabela 4.4 - Valores das constantes da Equação (4.1) para cada concentração de NaCl utilizada (Aerossol de Entrada - SMPS).	77
Tabela 4.5 - Valores das constantes da Equação (4.1) para cada concentração de NaCl utilizada (Aerossol Monodisperso).	80
Tabela 4.6 - Valores das constantes da Equação (4.2) para cada concentração de NaCl utilizada.	84

SIMBOLOGIA

$a_{i(n)}$	Coeficiente de aproximação [-].
A	Área útil da seção transversal do DMA [L^2].
A_1	Área da seção transversal do cilindro interno [L^2].
A_2	Área da seção transversal do cilindro externo [L^2].
B	Mobilidade mecânica [$M^{-1}T^1$].
C	Fator de escorregamento de Cunningham [-].
C^*	Fator de escorregamento de Cunningham Central [-].
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 central [L^1].
D_{p1}	Limite inferior do diâmetro da partícula [L^1].
D_{p2}	Limite superior do diâmetro da partícula [L^1].
E	Campo elétrico [$M^1L^1T^{-2}C^{-1}$].
e	Carga fundamental do elétron [C^1].
$f(n)$	Função da equação de Wiedensohler [-].
F_D	Força de arraste [$M^1L^1T^{-2}$].
F_E	Força elétrica [$M^1L^1T^{-2}$].
F_G	Força da gravidade [$M^1L^1T^{-2}$].
k	Constante de Boltzmann [$M^1L^2T^{-2}\theta^{-1}$].
λ	Caminho livre médio [L^1].
K_n	Número de Knudsen [-]
L	Distância da entrada do aerossol até a fenda de classificação [L^1].
n	Número de cargas elementares do íon [C^1].
Q_{exc}	Vazão de excesso de saída [L^3T^{-1}].
Q_{sh}	Vazão de invólucro (ar puro) de entrada [L^3T^{-1}].
Q_{mono}	Vazão de aerossol monodisperso de saída [L^3T^{-1}].
Q_{poly}	Vazão de aerossol polidisperso de entrada [L^3T^{-1}].
r_1	Raio do cilindro interno [L^1].
r_2	Raio do cilindro externo [L^1].

Re	Número de Reynolds [-].
t_f	Tempo que a partícula leva para percorrer a distância L [T ¹].
t_r	Tempo que a partícula leva para ir de r_2 a r_1 [T ¹].
$\overline{v_a}$	Velocidade axial média da partícula [L ¹ T ⁻¹].
v_r	Velocidade radial [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^*	Valor central da 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].
ΔZ_p	Largura da banda de mobilidade [M ¹ L ² T ⁻³ C ¹].
ϵ_0	Permissividade do vácuo [M ⁻¹ L ⁻³ T ² C ²].
μ	Viscosidade do fluido [M ¹ L ⁻¹ T ⁻¹].
Ω	Função transferência [-].
#	Número de partículas [L ⁻³].

RESUMO

Atualmente, fala-se muito em nanotecnologia, sendo que esta ciência apresenta uma enorme gama de aplicações, seja em indústrias de eletrônicos, farmacêutica, de filtros de ar, entre outras, além da sua importância quando se trata de questões ambientais. Para produção e controle de qualidade de partículas com dimensões nanométricas, existe o Nano Analisador de Mobilidade Elétrica comercial (Nano-DMA, do inglês *Differential Mobility Analyzer*). Um equipamento semelhante a este, porém com custo inferior, foi projetado e construído no Laboratório de Tecnologia de Nanoaerossóis da FEQUI/UFU, para separação de partículas nanométricas de um aerossol polidisperso, a fim de classificá-las de acordo com sua distribuição de tamanho, produzindo uma corrente monodispersa. Este analisador de mobilidade elétrica constitui-se por dois eletrodos cilíndricos concêntricos, em que se aplica uma tensão no cilindro interno, ao passo que o cilindro externo é aterrado, estabelecendo-se um campo elétrico entre eles. Realiza-se a passagem do aerossol polidisperso entre o espaçamento dos cilindros e, através de um contador de partículas, determina-se a concentração das partículas que passam pela fenda de classificação e saem no aerossol monodisperso. Utilizando-se de um atomizador comercial para gerar uma corrente polidispersa de nanopartículas de NaCl, pôde-se constatar que o equipamento projetado era capaz de produzir uma corrente de aerossol monodisperso e observou-se que a concentração de partículas, presentes nos aerossóis formados, aumentava com o aumento da concentração salina utilizada. Foram realizados testes no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar), utilizando um analisador comercial (SMPS) da marca TSI. Estes testes possibilitaram a comparação dos resultados experimentais (obtidos com o Nano-DMA) com os teóricos (advindos do balanço de distribuição de cargas e dos valores encontrados pelo SMPS para o aerossol de entrada), mostrando a eficiência do Nano-DMA projetado na FEQUI/UFU. Constatou-se a possibilidade do uso deste equipamento para as mesmas funcionalidades de um SMPS comercial, como: medição da qualidade do ar em ambientes internos; exaustão de veículos; e, em pesquisas com bioaerossóis. Vale ressaltar que o custo do equipamento projetado, juntamente com o contador de partículas, foi de aproximadamente 22% do valor do equipamento comercial, o que representa uma grande vantagem para a sua utilização. Verificou-se também a representatividade do balanço de mobilidade para classificação de nanopartículas, baseado nas distribuições de cargas, para os aerossóis de entrada (exceto para partículas menores que 20 nm, devido ao efeito browniano), monodisperso e de excesso.

Palavras-Chaves: Nano-DMA. Aerossol Monodisperso. SMPS.

ABSTRACT

There is a lot of speak about nanotechnology, and this science has a range of applications, such as electronics, pharmaceutical, air filters, among others, besides its importance when it comes to environmental issues. For production and quality control of nanometer-sized particles, there is the Nano-DMA (Differential Mobility Analyzer). Similar equipment, but with a lower cost, was designed and built in the FEQUI / UFU NanoAerosol Technology Laboratory to separate nanometric particles from a polydisperse aerosol in order to classify them according to their size distribution, producing a monodisperse current. This electric mobility analyzer consists of two concentric cylindrical electrodes, where a voltage is applied to inner cylinder, while the outer cylinder is grounded, establishing an electric field between them. The polydispersed aerosol is passed between the spacing of the cylinders and, through a particle counter, the concentration of the particles passing through the apparatus is determined, passing through the classification slot and leaving the monodisperse aerosol. Using a commercial atomizer to generate a polydisperse aerosol of NaCl nanoparticles, it can be seen that the designed equipment was capable of producing a monodisperse aerosol stream and it was observed that the particles concentration present in the aerosols formed, increased with increasing saline concentration. It was performed tests in the Department of Chemical Engineering from the Federal University of São Carlos (DEQ / UFSCar), using a commercial analyzer (SMPS) of rand TSI. These tests allowed the comparison of the experimental results with the theoretical ones, resulting from the balance of load distribution, showing the efficiency of the Nano-DMA projected in FEQUI / UFU. It was verified the possibility of using this equipment for the same functionalities of a commercial SMPS, such as: indoor air quality measurement; vehicles exhaustion; and, in researches with bioaerosols. It is worth mentioning that the cost of the designed equipment was approximately 22% the value of the commercial equipment, which represents a great advantage for its use. It was also verified the representativeness of mobility balance for the nanoparticles classification, based on the charges distributions, for the inlet (except for particles smaller than 20 nm due to Brownian effect), monodisperse and excess aerosols.

Keywords: Nano-DMA. Monodisperse Aerosol. SMPS.

1 – INTRODUÇÃO

Atualmente, fala-se muito sobre nanotecnologia, ciência utilizada para descrever o desenvolvimento, manipulação e exploração de materiais em escala nanométrica (LONGO, 2004). Essa ciência tem aberto inúmeras oportunidades para o desenvolvimento de novos produtos com características, muitas vezes, superiores aos materiais convencionais. No entanto, a síntese, estocagem e manuseio desses elementos nanoparticulados, podem trazer riscos aos trabalhadores e à população em geral, tais como a contaminação acidental por meio das vias aéreas e cutâneas.

Na crescente área da nanotecnologia, a formação de aerossóis é fator central para uma série de desenvolvimentos, proporcionando uma rota eficiente para a síntese de nanopartículas com controle de tamanho, composição, estrutura e morfologia (FLAGAN, 2008).

Como citado por AGRANOVSKI (2010), a ciência dos aerossóis estuda as propriedades das partículas suspensas no ar, em outros gases, ou até mesmo no vácuo, além de analisar o comportamento da coleta dessas partículas.

Os aerossóis são caracterizados pelo tamanho, forma e conteúdo químico das partículas. Quanto à forma, normalmente assume-se que as partículas são esféricas. Evidentemente, este pressuposto é uma idealização necessária para a simplificação dos problemas matemáticos relacionados ao comportamento das partículas de aerossol (AGRANOVSKI, 2010).

Entre as diferentes fontes de partículas de aerossol, os processos a alta temperatura são muito importantes tanto na natureza como na indústria. Na verdade, grandes quantidades de aerossóis são emitidas para a atmosfera durante a combustão, explosões e erupções vulcânicas. Por outro lado, a fabricação industrial de materiais em pó é muitas vezes baseada na implementação de diferentes processos para geração de aerossóis. Milhões de toneladas de negro de carbono, sílica, titânio, entre outros são fabricados anualmente através de tecnologias baseadas em aerossol (AGRANOVSKI, 2010). Portanto, a compreensão da formação de aerossóis e a sua dinâmica nos processos é de imensa importância ambiental e industrial.

Outro fator importante na caracterização de aerossóis é a distribuição de tamanho de partícula, que desempenha um papel central na física e na química desses aerossóis.

De acordo com FLAGAN (2008), o método primário para determinar a distribuição de tamanho de partículas de diâmetros inferiores a 1 mm é a análise de mobilidade diferencial, uma técnica que teve início no final do século XIX, mas que se desenvolveu no século XX,

devido à introdução de instrumentos comerciais, os chamados Analisadores de Mobilidade Elétrica ou DMA (do termo em inglês *Differential Mobility Analyzer*).

Uma configuração típica de um DMA consiste em dois eletrodos concêntricos entre os quais é aplicada uma tensão. Aerossol contendo partículas polidispersas carregadas é introduzido adjacente a um dos eletrodos, enquanto um fluxo de ar sem partículas adentra rente ao eletrodo oposto. O campo elétrico formado entre os eletrodos faz com que as partículas carregadas se movam de acordo com a sua mobilidade elétrica, relacionada com o tamanho dessa nanopartícula (INTRA; TIPPAYAWONG, 2008).

Deve salientar-se que o DMA não é um instrumento que atua sozinho; podendo ser denominado como um classificador. A análise de mobilidade diferencial requer que o classificador seja conectado a um detector, sendo este um sistema de aquisição de dados para permitir uma medição, denominado contador de partículas (FLAGAN, 2008). Assim, o DMA classifica partículas dentro de uma estreita faixa de tamanhos de um aerossol inicialmente polidisperso, enquanto o detector conta as partículas dentro desse intervalo de tamanho.

Assim, através deste equipamento, torna-se possível a obtenção de nanopartículas monodispersas, sendo que estas apresentam mobilidades elétricas semelhantes, logo possuem tamanhos muito próximos (partículas com estreita faixa de diâmetros) (FIGUEIREDO, 2012). Isso é realizável pelo fato do DMA selecionar, em um fluxo de ar com partículas de aerossol de tamanhos diversos (corrente polidispersa), partículas como função do tamanho e de sua mobilidade elétrica.

Tendo como objetivos principais o dimensionamento de partículas e a geração de aerossol monodisperso, este instrumento de classificação do tamanho de partículas pode ser empregado para o estudo de partículas atmosféricas, estudos de nucleação/condensação, estudo de toxicologia por inalação, síntese de materiais, medição da qualidade do ar em ambientes internos, monitoramento ambiental de nanopartículas, trabalhos de higiene industrial, estudos de combustão e exaustão de motores (FLAGAN, 2008; FERREIRA et al., 2013).

Como vantagens do uso de aerossóis monodispersos podem ser citadas: a realização de ensaios de filtros, pois podem simplificar os métodos de medida e tornar as medidas mais aprimoradas (VICENTE, 1980); a calibração de equipamentos de alta precisão, devido à variedade de produtos constituídos por nanopartículas de diferentes composições químicas; e, a questão da saúde ocupacional, na qual nanopartículas podem oferecer riscos ao ser humano, enquanto presentes no ar respirável em uma concentração acima da permitida pela legislação ambiental (CAMARGO, 2015).

Cabe ressaltar os estudos sobre os Analisadores de Mobilidade Elétrica desenvolvidos no Laboratório de Tecnologia de Nanoaerossóis da FEQUI/UFU. DALCIN (2013) projetou e construiu um Long-DMA, a baixo custo, com o objetivo de classificar nanopartículas. O trabalho constatou a influência da concentração salina na quantidade de nanopartículas presentes no aerossol de entrada e os resultados obtidos, para os aerossóis monodisperso e de excesso, mostraram-se promissores. CAMARGO (2015) deu sequência à análise do Long-DMA, com o objetivo de avaliar o desempenho do analisador de mobilidade elétrica, melhorando o observado por DALCIN (2013), além de produzir um aerossol monodisperso, classificando partículas entre 11 e 300 nm. GOMES (2018) estudou o atomizador comercial utilizado para geração do aerossol polidisperso que adentrava o Long-DMA, verificando que o mesmo era capaz de produzir concentrações uniformes de nanopartículas ao longo do tempo.

Sabe-se que, no final do século XX, segundo FISSAN et al. (1996), o DMA funcionava bem na faixa de tamanho de 20 nm a 500 nm, sendo difíceis medições precisas e classificação para partículas nanométricas menores que 10 nm. Atualmente, houve o desenvolvimento de outros DMAs, melhores e utilizáveis em um intervalo maior de tamanhos de partículas nanométricas. Neste contexto, pode-se citar o Nano-DMA, equipamento de menor altura de classificação, que foi relatado por CHEN et al. (1996) para minimizar perdas difusionais de partículas e espalhamento difusional. Podendo este ser utilizado para medições de tamanhos de partículas de até 1 nm de diâmetro (LOZANO; MORA, 2005).

Assim, a avaliação do desempenho de um Nano-DMA foram a temática principal desta tese, cujo objetivo geral foi produzir nanopartículas monodispersas em correntes gasosas utilizando-se de um equipamento com tecnologia própria, projetado e construído na FEQUI/UFU.

Teve-se como objetivos específicos:

- ✓ Analisar a concentração de nanopartículas em função de diferentes concentrações de Cloreto de Sódio (NaCl), utilizado para gerar o aerossol polidisperso;
- ✓ Avaliar o desempenho do Nano-Analisador de Mobilidade Elétrica para a geração de aerossol monodisperso;
- ✓ Estudar e avaliar o modelo proposto pelo balanço de distribuição de cargas, baseado nas equações empíricas de WIEDENSOHLER (1988), para os aerossóis de entrada, monodisperso e de excesso;
- ✓ Propor o uso do Nano-DMA projetado, em conjunto com um contador de partículas, para as mesmas funcionalidades de um equipamento comercial.

Vale ressaltar, que como não foi possível quantificar experimentalmente a concentração de partículas entrando no Nano-DMA em função do diâmetro das mesmas, por isso foi necessário o uso da distribuição de cargas e dos resultados experimentais do aerossol monodisperso para prever o número de partículas de determinado diâmetro entrando no equipamento.

O presente trabalho está dividido como segue: o Capítulo 2 é composto pela Revisão Bibliográfica que mostra os conceitos e equacionamento das teorias envolvidas sobre o assunto estudado, além de conter a Fundamentação Teórica que dispõe da Teoria da Mobilidade Elétrica e das equações para o tamanho e geometria do Nano-DMA adotados pelo presente trabalho, sendo de fundamental leitura. Já no Capítulo 3 serão descritos os Materiais e Métodos utilizados na operação do aparato experimental; o Capítulo 4 engloba todos os principais Resultados e Discussão pertinentes à pesquisa. Por fim, tem-se o Capítulo 5, contendo as principais conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão descritos os conceitos fundamentais que caracterizam nanopartículas, as aplicações da nanotecnologia, o funcionamento do Nano - Analisador de Mobilidade Elétrica (Nano-DMA) e os trabalhos mais relevantes e atuais sobre este assunto. Para isto, seis seções serão estudadas. Nelas, estarão os principais conceitos e propriedades das nanopartículas, as propriedades de aerossóis, as aplicações relevantes da nanotecnologia, os princípios dos classificadores por mobilidade elétrica e a exposição da fundamentação teórica, sendo esta a seção primordial para o entendimento do trabalho.

2.1 Nanopartículas

A expressão nanopartícula é comumente usada para descrever estruturas com diâmetros inferiores a 100 nm, criadas por processos químicos e/ou físicos, com propriedades muito características, geralmente, não presentes em um nível de macro escala (FERREIRA et al., 2013).

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

Vale lembrar que as nanopartículas podem ser suspensas em: um gás (denominado nanoaerosol); um líquido (como um coloide), ou incorporadas em uma matriz (como um nanocompósito).

As propriedades especiais das nanopartículas derivam de sua elevada área superficial. Assim, reduzir o tamanho de uma partícula aumenta a proporção de área superficial por massa. Uma vez que a porção reativa da partícula está na superfície, o aumento da área superficial aumentará a reatividade do material.

Além de usos industriais e domésticos, as nanopartículas podem ser usadas em medicina (criando o novo campo da nanomedicina) para o tratamento do câncer, doenças infecciosas, imunização e procedimentos de diagnóstico com novos sensores e agentes de imagem (FERREIRA et al., 2013). Podem também ser utilizadas em engenharia de materiais, informática, indústria de alimentos, indústria do petróleo, na matemática, física e química.

A maioria das nanopartículas em uso atualmente são feitas de metais de transição, silício, diferentes formas de carbono (nanotubos de carbono, fulerenos) e óxidos metálicos (tais como dióxido de zinco e dióxido de titânio) (FERREIRA et al., 2013).

2.2 Propriedades do Aerossol

Segundo HINDS (1982), o termo aerossol surgiu em 1920 como uma analogia a hidrossol, suspensão líquida estável de partículas sólidas. Desde então, aerossol é definido como um sistema bifásico, no qual as partículas sólidas e líquidas estão suspensas em um gás, podendo ter origem em processos naturais ou ser produzidos como consequência de atividades humanas (COSTA; PAULIQUEVIS -JÚNIOR, 2014). O tamanho destas partículas pode variar de 0,001 a 100 μm .

As fontes geradoras de aerossóis podem ser naturais, como o solo, a evaporação de águas, rios, lagos, oceanos, processos de respiração das plantas e fenômenos naturais como erupção de vulcões, dentre outros. Dentre as fontes antropogênicas, destacam-se os processos industriais, como a mineração, os processos de beneficiamento, a siderurgia, a liberação dos gases emitidos pela queima de combustível nos veículos automotores e as queimadas nas áreas rurais (LIMA, 2012).

Os aerossóis também podem ser classificados em primários e secundários. Os aerossóis primários são aqueles formados por partículas provenientes diretamente da fonte, enquanto os aerossóis secundários são formados por partículas ou aglomerados resultantes de reações químicas que ocorrem na atmosfera (SEINFELD, 1986).

Para o ecossistema, o transporte de partículas é fundamental, sendo importante para a fertilização de diversas espécies de plantas através do transporte de pólen, por exemplo. Além de poder influenciar o clima em escalas regionais e globais através de interações diretas, atuando como centros espalhadores ou absorvedores de luz solar (JACOBSON, 2001). Porém, os aerossóis também são responsáveis pelo transporte de vírus, bactérias, fungos e partículas de poluentes presentes no ar. As principais vias de incorporação destes poluentes pelo homem são através da inalação ou ingestão via cadeia alimentar.

As partículas transportadas pelo ar possuem tamanhos, forma, composição química e propriedades ópticas diferentes dependendo do processo de geração. A determinação da distribuição dos tamanhos das partículas requer o emprego de técnicas específicas para cada faixa de tamanho. Esta medida é importante em diversos estudos, como o efeito do

particulado nas mudanças climáticas ou na avaliação do risco devido à inalação das partículas (SEINFELD, 1986).

O risco para a saúde humana devido à inalação de partículas depende não apenas da concentração, mas também do tamanho da partícula, que determina o local de sua deposição no trato respiratório e da composição química, que determina a sua solubilidade (COSTA; PAULIQUEVIS - JÚNIOR, 2014).

De acordo com CAMARGO (2015), é necessário conhecer o tamanho e a concentração de partículas para caracterizar um aerossol. Porém, não é fácil determinar o tamanho das partículas, pois estas podem ser: esferas, fibras, folhas, partículas porosas e agregados de partículas de forma irregular. Nos casos em que as partículas sólidas são esferas compactas, utiliza-se a definição de diâmetro equivalente, o que significa que o comportamento irregular das partículas em uma determinada situação é o mesmo que a de uma partícula esférica. Segundo VIVAS (2007), o diâmetro equivalente corresponde ao diâmetro de uma esfera de densidade unitária que na presença de um campo elétrico tem a mesma mobilidade de uma partícula real, isso para os casos de equipamentos que medem a distribuição do tamanho de um aerossol (os DMAs), sendo as partículas selecionadas em função da mobilidade elétrica.

Já a concentração de partículas pode ser expressa em termos de massa ou em termos de número. A distinção entre massa de aerossol e concentração numérica é importante dado o fato de que amostras de aerossol polidisperso típicas têm massa e número de espectro distintos (BISKOS, 2004). A concentração mássica corresponde à massa da matéria das partículas por unidade de volume de aerossol; enquanto que a concentração numérica corresponde ao número de partículas por unidade de volume de aerossol. Geralmente, usa-se as medidas de concentração mássica para partículas maiores que 1 μm , enquanto que para partículas na faixa de tamanho submicrométrica a concentração numérica é comumente usada (CAMARGO, 2015).

2.3 Propriedades das Partículas do Aerossol

Para a caracterização do espectrômetro de mobilidade diferencial, segundo BISKOS (2004), é importante estudar a mobilidade elétrica e mecânica das partículas de aerossóis.

2.3.1 Mobilidade Mecânica

Através de análise da Lei de Stokes, chega-se ao conceito de mobilidade mecânica. Esta lei refere-se à força de arraste (F_D) experimentada por objetos esféricos movendo-se no seio de um fluido viscoso em um regime laminar (baixo número de Reynolds).

Na maioria das vezes, a Lei de Stokes é válida para o movimento de partículas esféricas pequenas se movendo com baixas velocidades, por isto é aplicável ao estudo de aerossóis (BISKOS, 2004; VIVAS, 2007).

Dada a Equação (2.1) como sendo a lei de Stokes, define-se a força de arraste como:

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

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

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

A mobilidade mecânica (B) de uma partícula é definida como a razão entre a velocidade terminal e a força de arraste de Stokes, dada na Equação (2.2):

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

em que v_{tS} é chamado de velocidade terminal de sedimentação e ocorre quando as forças se igualam ($F_D = F_G$).

A Lei de Stokes assume que a velocidade relativa do gás sobre a superfície da esfera é zero, porém esta suposição não é satisfeita para partículas pequenas cujos tamanhos se aproximam do caminho livre médio do gás. Estas partículas sedimentam mais rapidamente que o suposto pela Lei de Stokes, devido ao “deslizamento” do gás sobre a superfície da partícula. O erro chega a ser significativo para partículas menores do que 1 μm .

Em 1910, Cunningham derivou um fator de correção para a lei de Stokes para explicar o efeito do deslizamento. O fator, chamado de fator de correção de Cunningham (C), é sempre maior que 1 e reduz a força de fricção de Stokes.

Assim, a equação de F_D em termos do fator de correção de Cunningham é dada pela Equação (2.3).

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

em que C vem expresso em função do número de Knudsen da partícula (K_n) como mostrado na Equação (2.4):

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

Por fim, a mobilidade mecânica pode ser calculada pela Equação (2.5), para $D_p < 1$ μm :

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

Vale salientar que o transporte das partículas em um fluido está fortemente ligado à interação entre o gás e as partículas constituintes. Esta interação pode ser determinada através do já citado número de Knudsen (K_n), um número adimensional que relaciona o caminho livre médio das moléculas no gás (λ), ou seja, a distância que uma molécula do gás percorre antes de se chocar com outra e, o diâmetro das partículas (D_p), mostrado na Equação (2.6) (HINDS, 1999):

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

Se o fluido for o ar, o caminho livre médio (λ) pode ser determinado pela Equação (2.7) (DULLIEN, 1989):

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

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

O caminho livre médio do ar é comumente determinado como se o mesmo fosse composto apenas por moléculas de uma única espécie química e seu valor, nas condições normais de temperatura e pressão, determinado através da Equação (2.7), é igual a 0,067 μm .

Sabe-se que (PUI; CHEN, 1997):

- Se $K_n \ll 1$, a partícula será muito maior que o caminho livre médio e enxergará o gás como um meio contínuo;
- Se $K_n \gg 1$, a partícula possui tamanho da mesma ordem de grandeza das moléculas do gás, neste caso o regime é denominado de moléculas livres, seguindo a teoria cinética dos gases;
- Quando $K_n \approx 1$, tem-se a denominada região de transição (regime intermediário).

2.3.2 Mobilidade Elétrica

De acordo com VIVAS (2007), na presença de um campo elétrico, uma partícula carregada experimenta uma força elétrica (F_E) a qual atua na mesma direção do campo elétrico E , sendo proporcional à sua intensidade e à carga da partícula, como mostrado na Equação (2.8).

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

em que n é o número de cargas elementares e e a carga do elétron.

Quando as forças elétricas e de arraste se igualam ($F_E = F_D$), a partícula se desloca com uma velocidade constante, chamada velocidade terminal eletrostática v_{tE} , dada pela Equação (2.9).

$$v_{tE} = \frac{neEC}{3\pi\mu D_p} \quad (2.9)$$

Esta equação pode ser escrita em termos da mobilidade mecânica, substituindo a Equação (2.5) na Equação (2.9), resultando na Equação (2.10):

$$v_{tE} = neEB \quad (2.10)$$

Assim, a mobilidade elétrica (Z) de uma partícula é definida como a razão entre a velocidade terminal da partícula em um campo elétrico e a intensidade deste, mostrada na Equação (2.11):

$$Z = \frac{v_t E}{E} \quad (2.11)$$

Substituindo a Equação (2.9) na Equação (2.11), a mobilidade elétrica será dada pela Equação (2.12).

$$Z = \frac{neC}{3\pi\mu D_p} \quad (2.12)$$

Assim, as mobilidades mecânica e elétrica são relacionadas pela Equação (2.13):

$$Z = neB \quad (2.13)$$

2.4 Nanotecnologia

No contexto internacional, uma das características principais de mudanças observadas nos processos produtivos relaciona-se à intensidade de investimento em conhecimento. De fato, observa-se ao longo dos últimos anos, uma transformação fundamental em alguns setores da economia, em que os gastos anuais em pesquisa e desenvolvimento tecnológico (P&D) são superiores aos seus investimentos em capital fixo (ALICE et al., 2011).

Segundo ALICE et al. (2011), o disputado ranking em P&D de tecnologias evidencia o anseio de impactar de forma positiva ao introduzir novos paradigmas nos comportamentos dos governos, vislumbrando o crescimento econômico das nações, tornando-as autossuficientes em tecnologias portadoras de futuro, a exemplo da nanotecnologia.

A nanotecnologia representa o conjunto de ações de pesquisa, desenvolvimento e inovação que se baseia nas propriedades especiais que a matéria exibe quando organizada a partir de estruturas com dimensões na escala nanométrica (HIA; NASIR, 2011). Nesta escala, suavizam-se as fronteiras entre a Física, a Química, a Biologia e a Ciência dos Materiais, conferindo a esta área um caráter multi e interdisciplinar.

Os impactos da nanotecnologia estão em praticamente todos os setores da sociedade, incluindo informática, telecomunicações, engenharia, transporte, atividades agropecuárias,

produção de novos fármacos, desenvolvimento de novas técnicas de diagnóstico e de tratamento de saúde, produção e armazenamento de energia, preservação ambiental, bem como a produção de novos materiais para as mais diversas aplicações (construção civil, vestuário, embalagens, tintas etc.) (FRONZA et al., 2007).

Os nanomateriais são considerados únicos e promissores no plano científico e técnico devido, em primeiro lugar, ao seu tamanho nanoscópico, nos quais os sistemas e materiais apresentam uma elevada razão área/volume. Tal fato traduz-se em uma grande área superficial disponível para fenômenos de adsorção (física ou química) e reatividade química para com o meio envolvente, essencial, por exemplo, para processos de catálise, para sensores e para reconhecimento molecular em geral. Havendo assim, um leque amplo de oportunidades para controlar e funcionalizar os nanomateriais (MARQUES, 2014).

Finalmente, uma dada substância quando miniaturizada para uma escala abaixo de 100 nm apresenta propriedades novas, seja em relação ao material macroscópico ou relativo aos átomos ou moléculas individuais. As propriedades ópticas, elétricas, mecânicas, magnéticas e químicas podem ser manipuladas de forma controlada e sistemática ajustando o tamanho, a forma e a composição química destes materiais. As nanopartículas de metais nobres e de semicondutores ilustram muito bem este princípio (MARQUES, 2014).

E em terceiro lugar, vale lembrar que os sistemas biológicos apresentam frequentemente a matéria organizada em nano-escala (exemplo: as proteínas apresentam diâmetros da ordem de 1 a 20 nm; as vesículas lipídicas de 5 - 100 nm de diâmetro e, as membranas celulares com espessura de 3 - 5 nm), assim, a fabricação de nanomateriais possibilita a introdução de componentes artificiais no interior das células para diagnosticar ou combater doenças (entre outras aplicações) (MARQUES, 2014).

2.4.1 Aplicações da Nanotecnologia

A nanotecnologia tem uma vasta variedade de usos, desde a nanomedicina, bens de consumo, eletrônica, comunicações e informática, até às aplicações ambientais, fontes de eficiência energética, agricultura, purificação de água, têxteis e indústria aeroespacial, entre muitos outros (FERREIRA et al., 2013).

Novas aplicações estão surgindo constantemente. Segundo FERREIRA et al. (2013), em 2012, o *Nanotechnology Consumer Products Inventory*, mantido pelo Instituto *Woodrow Wilson*, listou 1317 produtos utilizando nanotecnologia.

Com a crescente complexidade tecnológica da nanotecnologia, algumas gerações de nanopartículas podem ser relatadas, como:

- Primeira geração (2001): Nanoestruturas passivas (revestimentos nanoestruturados, metais nanoestruturados, polímeros, cerâmicas, catalisadores, compósitos);
- Segunda geração (2007): Nanoestruturas ativas (transistores, amplificadores, drogas e produtos químicos direcionados, atuadores, estruturas adaptativas, sensores, células de combustível, células solares, nanocompósitos de alto desempenho, cerâmica, metais);
- Terceira geração (2010): Nanosistemas em 3D e sistemas de nanosistemas (várias técnicas de montagem, redes em nanoescala e novas arquiteturas, novas técnicas terapêuticas / distribuição direcionada de fármacos);
- Quarta geração (2015): Nanosistemas moleculares (dispositivos moleculares por design e design atômico).

Ao analisar a evolução da nanotecnologia, podem ser citados como grandes exemplos de aplicações industriais:

- Acelerômetros, aparelhos utilizados na linha de montagem de alta tecnologia como sensores (BUSHAN, 2004);
- Dispositivos digitais *micromirror*, que são micro espelhos utilizados na projeção de imagens que podem chegar a projetar até 35 trilhões de cores (BUSHAN, 2004);
- Cartuchos de impressoras jato de tinta;
- Interruptores ópticos;
- Sensores de pressão absoluta para medir a pressão de pneus;
- Além de sensores químicos e gasosos, detectores infravermelhos, instrumentos utilizados em aviões para observações da Terra, aplicações espaciais (NASA), aplicações antimísseis (Departamento de Defesa) e vários outros produtos hidráulicos e pneumáticos (BUSHAN, 2004).

A nanomedicina é outra área importante nesse contexto. Acredita-se que ela será menos tóxica que a medicina atual. Já existindo nano-robôs que podem penetrar ou operar cada célula individualmente, com a possibilidade de destruir células cancerígenas. Já ocorre também o desenvolvimento de moléculas fluorescentes capazes de medir algumas centenas de átomos. Essas moléculas apresentam forte brilho quando expostas a algumas funções biológicas como ataques cardíacos, derrames e infecções, o que se constitui como uma forma segura de diagnóstico celular. Outras aplicações da nanomedicina incluem cirurgias de alto risco, endoscopia, angioplastia a laser e cirurgias microscópicas. Órgãos artificiais para

implante também podem ser produzidos. Na área biológica, deve-se também ressaltar o uso de nanodispositivos para o sequenciamento de moléculas de DNA e a multiplicação celular usando nanotubos de carbono para reparação da espinha cervical, bem como para o crescimento de órgãos e crescimento de tecidos artificiais que utilizam nanofibras (BATISTA et al., 2010).

Na área nanoeletrônica, os nanodispositivos podem ser usados para fabricar memórias de computador, usando moléculas individuais ou nanotubos para armazenar bits ou informações, assim como interruptores moleculares, transistores moleculares, circuitos integrados de nanotubos e laser nanoscópico. Como outros exemplos, podem ser citados a “Língua Eletrônica”, produto desenvolvido por pesquisadores brasileiros da Embrapa, no qual filmes ultrafinos de macromoléculas produzidos com controle nanométrico possuem altíssima área superficial e permitem uma sensibilidade que pode chegar a ser 10000 vezes maior que a do ser humano; e, o “Nariz Eletrônico” desenvolvido em um projeto que reuniu cientistas da Espanha, Itália e França. Os sensores são na verdade nanobiosensores, construídos por uma camada das proteínas que constituem os receptores olfativos do nariz de um animal sobre um microeletrodo. Medindo a reação que ocorre quando as proteínas entram em contato com diferentes odores, o sistema é capaz de detectar cheiros em concentrações que seriam imperceptíveis para os seres humanos (NETO, 2006).

Em 2006, a fabricante de carros norte-americana General Motors (GM), anunciou que o novo modelo do Impala teria redução de 7% na massa graças ao uso de um novo material nanocompósito. Além do menor peso, o material propicia a construção de partes mais lisas e pode ser mais facilmente reciclado. O nanocompósito é um material à base de olefina, do qual a empresa é a maior consumidora mundial. Ele foi desenvolvido pela GM em conjunto com a Basell, maior produtora de resinas de polipropileno, e com a Southern Clay, fabricante de nanocerâmicas. Outra descoberta que pode influenciar o setor automotivo é o nanorevestimento que não permite que janelas e lentes fiquem embaçadas. Desenvolvido por cientistas do Instituto de Tecnologia de Massachusetts, o novo revestimento polimérico, composto com nanopartículas de sílica, permite a criação de superfícies à prova de ofuscamento. A cobertura transparente pode ser aplicada em qualquer superfície de vidro como óculos, lentes e espelhos de banheiro. Este revestimento consiste de camadas alternadas de nanopartículas de sílica, o mesmo material que compõe o próprio vidro, e de um polímero chamado hidrocloreto de polialilamina (BASTOS, 2006).

Na Universidade Federal de São Carlos, foi desenvolvida uma combinação de nanopartículas com outros materiais que permitiu o desenvolvimento de um lápis com grafite

mais resistente e, ao mesmo tempo, mais macio. O produto acabou sendo adquirido pela multinacional Faber Castell (BASTOS, 2006).

Com relação ao meio ambiente, a nanotecnologia pode ser utilizada na detecção e acompanhamento da poluição, por meio da preparação de nanosensores, mais sensíveis e mais específicos, para a detecção e o monitoramento ambiental de poluentes (orgânicos e inorgânicos), com aplicabilidade, por exemplo, na avaliação dos níveis de poluentes em alimentos e em outros produtos de consumo humano; no tratamento da poluição, em decorrência da relevante propriedade de adsorção de diferentes substâncias (exemplo: metais e compostos orgânicos) e pela grande área superficial das nanopartículas; na profilaxia dos agravos relacionados à poluição, destacando-se o emprego de nanomateriais catalíticos, os quais amplificam a eficiência e a seletividade de processos industriais, concorrendo para um maior aproveitamento de matérias-primas, com reduzido gasto de energia e menor produção de resíduos indesejáveis (BATISTA et al., 2010).

Recentes estudos/aplicações da nanotecnologia:

❖ Em 2014, estava em desenvolvimento um projeto de GALEMBECK (2014), junto ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (Cenpes/Petrobras), uma tecnologia de sistema microeletromecânico para sensores distribuídos de poços. Essa inovação propicia o monitoramento da pressão na linha de produção de óleo, no fundo do mar, em tempo real. O sensor transmite o sinal para a superfície, informando a situação no fundo do poço;

❖ Já em 2015, GOMES et al. (2015) revieram os usos da nanotecnologia na indústria de alimentos e afirmou que esta indústria tem se beneficiado com os nanomateriais, tanto no ponto de vista da segurança alimentar quanto ao desenvolvimento de embalagens. Sendo que existem dois tipos de embalagens que utilizam princípios da nanotecnologia: as ativas e as inteligentes. As embalagens ativas são aquelas que intencionalmente interagem com o alimento, com o objetivo de melhorar características dele. Enquanto que as embalagens inteligentes podem ser definidas como aquelas que monitoram as condições do alimento em contato com a embalagem;

❖ Em 2016, GIMÉNEZ et al. (2016a) avaliaram o tratamento de aterosclerose (acúmulo de gorduras, colesterol e outras substâncias nas paredes das artérias e dentro delas) utilizando nanotecnologia e citaram as contribuições para tratamentos convencionais, que incluem a utilização de nanopartículas transportadoras de fármacos anti-inflamatórios e, a melhoria da eficiência do tratamento. Além disso, melhorou o diagnóstico da doença combinando nanoestruturas com moléculas fluorescentes ou outras substâncias;

❖ Também em 2016, GIMÉNEZ et al. (2016b) estudaram o tratamento da hipertensão com enfoque no tratamento terapêutico utilizando nanotecnologia. Concluiu-se que a nanotecnologia permite a liberação controlada de fármacos em locais específicos, isto é, restringe parcialmente a distribuição para outros órgãos, diminuindo assim a possibilidade de efeitos adversos ou indesejáveis de compostos bioativos utilizados, além de se poder utilizar o efeito terapêutico o máximo possível.

MATHEW et al. (2018) estudaram o desenvolvimento significativo que a nanotecnologia irá imprimir na sociedade atual. Segundo este estudo, as indústrias estão investindo pesadamente em pesquisas para desenvolver segurança, respeito ao meio ambiente, conforto e excelentes sistemas de transporte. Isso inclui estudos em nanofiltros, revestimentos antirreflexo, negro de carbono em pneus, aditivos de combustível, proteção contra sujeira, nanocatalisadores, etc.

2.4.2 Impactos e Efeitos da Nanotecnologia

Apesar de parecer tão vantajosa na teoria, a nanotecnologia ainda pode gerar certa desconfiança de alguns setores da sociedade. Cientistas da Universidade de Toronto afirmaram que a nanotecnologia será o próximo campo de batalha entre a indústria e a opinião pública, além de contribuir para o aumento das desigualdades entre as nações ricas e pobres, visto que devido aos altos investimentos necessários, as aplicações da nanotecnologia podem beneficiar apenas as regiões ricas. Há ainda estudos que indicam que produtos da nanotecnologia podem trazer riscos ambientais e de saúde. Segundo BASTOS (2006), alguns cientistas acreditam que é preciso tomar cuidado para que o uso irresponsável da técnica não acabe ofuscando os benefícios que essa ciência pode trazer.

De acordo com 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. Isso se deve ao fato de que elas apresentam maior biodisponibilidade, sendo os nanomateriais mais facilmente absorvidos pelas células, órgãos e tecidos. Portanto, preocupações a respeito dos seus riscos potenciais tornaram-se cada vez mais crescentes.

Pesquisas da Universidade de Rice em Houston identificaram propriedades tóxicas em alguns nanocompósitos. Outros estudos questionaram a melhoria na qualidade de vida da população do planeta. Muitos ressaltaram que inovações de grande impacto nas últimas décadas, como a microeletrônica, tiveram grandes aplicações no campo militar, o que

reacende polêmicas como a qualidade de vegetais geneticamente modificados e alimentos transgênicos.

Como já foi mostrado, a Nanotecnologia apresenta um enorme potencial para revolucionar o desenvolvimento de novos produtos e, conseqüentemente, causar uma mudança drástica nos processos produtivos em relação à forma como são tratados hoje em dia (BASTOS, 2006).

As diferentes características das nanopartículas, tais como tamanho, forma, carga superficial, propriedades químicas, solubilidade e grau de aglomeração, determinarão os efeitos sobre os sistemas biológicos, na saúde humana e a probabilidade de riscos respiratórios. Os efeitos respiratórios adversos incluem granulomas multifocais, inflamação peribrônquica, fibrose intersticial progressiva, respostas inflamatórias crônicas, deposição de colágeno e estresse oxidativo (FERREIRA et al., 2013).

Ainda que sejam promissores os usos da nanotecnologia, as características físico-químicas das nanopartículas facilitam sua dispersão na atmosfera, nas águas, nos solos e nos sistemas vivos e, igualmente, dificultam sua remoção por técnicas habituais de filtração, tendo tais ocorrências efeitos imprevisíveis. De fato, há observações recentes da presença de nanopartículas no fígado de animais usados em pesquisas, as quais podem avançar a cadeia alimentar. Com efeito, a discussão segue envolta em grande controvérsia, enfocando os aspectos ambientais (BATISTA et al., 2010).

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

2.5 Analisadores de Mobilidade Elétrica

Há na literatura a descrição de uma variedade de espectrômetros baseados em diferentes princípios de operação. Cada instrumento classifica e mede partículas baseado em algumas propriedades específicas, como: mobilidade elétrica, diâmetro aerodinâmico, massa de partículas, emissão fotoelétrica, que se relacionam com o tamanho (BISKOS, 2004).

Para medir diâmetros de partículas na faixa de tamanho de 0,001-100 μm é necessário o uso de diferentes instrumentos, não tendo sido desenvolvida ainda uma única técnica que consiga abranger todo este intervalo.

De acordo com a literatura, para partículas de tamanho inferior à 1 μm , a melhor maneira de medir espectro de aerossol é por análise de mobilidade elétrica, visto que o método possui muitas vantagens quando comparado a outros existentes (DALCIN, 2013).

Como aplicações dos analisadores de mobilidade elétrica podem-se citar: pesquisas de aerossol, controle de emissão de poeira, análise de desempenho pós-tratamento de efluentes gasosos, estudos de emissões de particulados na atmosfera, estudos de nucleação/condensação, estudo de toxicologia por inalação, síntese de materiais, medição da qualidade do ar em ambientes internos, monitoramento ambiental de nanopartículas, trabalhos de higiene industrial, estudos de combustão e exaustão de motores (FLAGAN, 2008; FERREIRA et al., 2013).

Os analisadores de mobilidade elétrica separam partículas de aerossol com cargas tendo como base a capacidade de migração destas partículas, através de um fluxo de ar limpo, dentro de um campo elétrico (BISKOS, 2004). Por isso, serão apresentados os métodos de carregamento elétrico de aerossóis.

2.5.1 Carregamento Elétrico de Aerossóis

Para a remoção das partículas através da fenda de classificação, é sabido que há a dependência da Lei de Coulomb, em que existe uma proporcionalidade entre a intensidade do campo elétrico aplicado e à magnitude da carga adquirida pela partícula (FALAGUASTA, 2005).

O mecanismo de carregamento significativo para partículas menores que 0,4 μm é denominado carregamento por difusão. De acordo com VIVAS (2007), este mecanismo foi nominado por White, em 1951, para descrever os diferentes mecanismos de carregamento em estudos de precipitação eletrostática.

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

No carregamento por difusão unipolar, o aerossol interage com gases que contém íons de um só sinal. As partículas ao colidirem com os íons vão acumulando cargas que produzem

um campo com tendência a repelir íons adicionais. Assim, há uma redução na velocidade do carregamento, isto é, se reduz a probabilidade de colisões íon-partícula. Enquanto que as cargas na partícula aumentam, menos íons têm energia térmica suficiente para superar a força repulsiva, fazendo com que a velocidade de carga se aproxime lentamente de zero, não chegando a ser nula (VIVAS, 2007). Este tipo de carregamento é descrito por vários modelos que permitem prever a velocidade com que uma partícula adquire cargas elétricas, porém o processo é bastante complexo e não há uma teoria única que cubra toda a faixa de tamanho de partículas; por esta razão, os modelos geralmente dependem do tamanho relativo das partículas com respeito ao caminho livre médio das moléculas do gás, isto é, dependem do regime de transporte (FUCHS, 1964).

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

Na distribuição de carga de equilíbrio de Boltzmann, a carga mínima que uma partícula de aerossol pode ter é zero, contudo, na natureza raramente se consegue esta condição devido às colisões ao acaso entre as partículas e os íons presentes no ar (VIVAS, 2007). As interações entre os íons e as partículas permitem alcançar eventualmente um estado de carregamento de equilíbrio, chamado distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann, distribuição de cargas de equilíbrio bipolar ou estado estacionário. Este carregamento de equilíbrio é apresentado na Tabela 2.1, em que há a porcentagem de partículas de um dado tamanho tendo a carga indicada.

Tabela 2.1 – Distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann sobre partículas de aerossol.

Diâmetro de partícula (μm)	% de partículas com o número de cargas indicado								
	< -3	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	>+3
0,01	-	-	-	0,3	99,3	0,3	-	-	-
0,02	-	-	-	5,2	89,6	5,2	-	-	-
0,05	-	-	0,6	19,3	60,2	19,3	0,6	-	-
0,1	-	0,3	4,4	24,1	42,6	24,1	4,4	0,3	-
0,2	0,3	2,3	9,6	22,6	30,1	22,6	9,6	2,3	0,3
0,5	4,6	6,8	12,1	17,0	19,0	17,0	12,1	6,8	4,6
1,0	11,8	8,1	10,7	12,7	13,5	12,7	10,7	8,1	11,8
2,0	20,1	7,4	8,5	9,3	9,5	9,3	8,5	7,4	20,1
5,0	29,8	5,4	5,8	6,0	6,0	6,0	5,8	5,4	29,8
10,0	35,4	4,0	4,2	4,2	4,3	4,2	4,2	4,0	35,4

Pela análise da Tabela 2.1, nota-se que a distribuição é simétrica em relação à n igual a zero, isto é, a fração de partículas com n cargas positivas é igual a fração com n cargas negativas. Assim, a distribuição de equilíbrio de Boltzmann é válida somente quando as mobilidades dos íons positivos e negativos são similares e suas concentrações numéricas são iguais. Porém, há diferença nas mobilidades dos íons, devido ao menor tamanho dos íons negativos (elétrons) em relação aos íons positivos, aqueles apresentam mobilidade maior, o que conduz a uma distribuição de cargas levemente assimétrica (VIVAS, 2007).

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

2.5.2 Ionização do Gás

Nos processos físicos usados para a ionização, os elétrons são separados de um átomo ou molécula neutra ao se fornecer energia necessária (energia de ionização). Estando esta energia na forma de energia térmica, podendo ser chamadas; radiações ionizantes (luz ultravioleta, raios-X, fontes radioativas tipo alpha - α , beta - β ou gama - γ); aplicando campos elétricos fortes (descargas coronas) ou bombardeando uma amostra com partículas. Desta forma, gera-se uma partícula com carga positiva e também o elétron liberado (VIVAS, 2007).

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

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

Este modelo consiste de uma aproximação da teoria de Fuchs, sendo a equação analítica de Wiedensohler dada pela Equação (2.14):

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

Esta equação apresenta uma boa precisão para as distribuições de carga calculadas numericamente por Fuchs para partículas de tamanhos na faixa de 1 nm a 1 µm e cargas de 0, ± 1 e ± 2. Na Equação (2.14), $f(n)$ representa a fração de partículas com n unidades de carga elementar, D_p é o diâmetro da partícula em nm e $a_{i,n}$ é o coeficiente de aproximação, com valores mostrados 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 números de carga maiores ou iguais a 3, Wiedensohler assumiu a expressão de Gunn, dada pela Equação (2.15):

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

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

De acordo com VIVAS (2007), a Equação (2.14) é válida para o diâmetro da partícula entre 1 nm e 1000 nm para $n = -1, 0$ e $+1$ e entre 20 nm e 1000 nm para n no intervalo de -2 a $+2$. A Equação (2.15) é apropriada para $70 \text{ nm} \leq D_p \leq 1000 \text{ nm}$ com partículas carregadas com carga $+3$ ou carga superior. Estes intervalos se dão porque para tamanhos inferiores a 20

nm, as partículas podem transportar, no máximo, uma carga elementar e, partículas menores do que 70 nm carregam duas cargas elementares no máximo.

Na Tabela 2.3 são mostrados os valores da distribuição de cargas de partículas carregadas bipolarmente.

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

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

2.5.3 Classificadores de Mobilidade Elétrica

Para determinar a mobilidade elétrica das nanopartículas é necessário mensurar o quão rápidas elas migram em um campo elétrico. Isto é realizado usando um classificador de mobilidade elétrica. Um exemplo de classificador é comumente chamado de Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA - *Differential Mobility Analyzer*) (FLAGAN, 2008).

Podem ser citados outros instrumentos que também estão disponíveis para medições de partículas por mobilidade elétrica, como: *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS), *Electrical Aerosol Analyser* (EAA), *Electrical Aerosol Spectrometer* (EAS) e *Engine Exhaust Particle Sizer* (EEPS). Estes instrumentos foram desenvolvidos para medir distribuições de tamanho de aerossol usando os mesmos princípios, porém variam nas aplicações específicas dependendo da faixa de tamanho real e concentração das partículas a serem medidas, bem como o tempo de resposta e resolução do espectro requerido.

Sabe-se que os estudos sobre a medida da mobilidade elétrica são datados da primeira metade do século XX. De acordo com INTRA; TIPPAYAWONG (2008), o método de determinação por mobilidade elétrica foi inicialmente usado por Erikson, em 1922, para medir

a mobilidade de íons em gases e na atmosfera. De acordo com KNUTSON; WHITBY (1975), em 1923, Rohmann investigou e empregou este método para medir o tamanho de partículas no ar atmosférico.

WHITBY; CLARK (1966) construíram o primeiro analisador prático, sendo este denominado Analisador de Aerossol de Whitby. Em 1974, foi desenvolvido e comercializado o primeiro dispositivo de sucesso, criado por Liu e Pui, com o nome de Analisador de Aerossol Elétrico (EAA). O EAA foi usado em medições de distribuição de tamanhos de partículas nanométricas em aerossóis urbanos, abaixo de 10 nm (DALCIN, 2013). De acordo com BISKOS (2004), o EAA pode ser considerado como o antecessor do SMPS. O desempenho do instrumento é baseado nos mesmos princípios que o SMPS, embora existam duas principais diferenças entre os dois instrumentos: primeiro, o carregamento das partículas é realizado por um carregador de difusão de efeito corona resultando em partículas de aerossol carregadas unipolarmente, e segundo, em vez de um contador de partículas que usa detectores óticos, um sensor elétrico é empregado para a medição das partículas no EAA.

No EAA, as partículas carregadas que atravessam a seção de classificação são direcionadas através de uma pequena fenda na saída do instrumento para o eletrômetro gaiola de Faraday, em que a carga total do aerossol é medida. As medições são então convertidas para concentrações de números de partículas, dada a carga média das partículas. Variando a tensão na haste coletora do classificador, partículas de diferentes mobilidades são detectadas pelo eletrômetro, e a distribuição de tamanho do aerossol é medida. Este instrumento foi comercializado pela TSI com algumas modificações (DALCIN, 2013). Similarmente ao SMPS, a limitação do EAA é a grande quantidade de tempo requerido para estimar o espectro de tamanho de aerossol. O EAA TSI requer 2-3 minutos para medir a distribuição de tamanho.

O EAA foi substituído pelo Amostrador de Partículas por Mobilidade Diferencial (DMPS), também desenvolvido por Knutson e Whitby, em 1975. Este equipamento media distribuições de diâmetros de partículas na faixa de 3 a 500 nm (DALCIN, 2013). O DMPS era compreendido de um arranjo entre um DMA e um contador de partículas.

A Universidade de Tartu, localizada na Estônia, desenvolveu um espectrômetro elétrico de aerossol (*Electrical Aerosol Spectrometer - EAS*) capaz de medir a distribuição de tamanhos de partícula na faixa de tamanho de 10 nm a 10 μ m. Este é um instrumento eficiente para a medição rápida do espectro de tamanho de partículas de aerossol. Usa, simultaneamente, um par de analisadores de mobilidade diferencial com dois diferentes carregadores de partículas. O espectro de partículas é calculado e os erros de medição são

estimados em tempo real usando o método dos mínimos quadrados. O instrumento é bem adequado para monitoramento contínuo de aerossóis atmosféricos (TAMMET et al., 1998; TAMMET et al., 2002).

Outro equipamento desenvolvido para medições de aerossol de resposta rápida é o *Engine Exhaust Particle Sizer* (EEPS) (JOHNSON, 2003). O EEPS, o qual é comercialmente disponível pela TSI, é similar ao EAS descrito anteriormente e ao DMS. Usa-se um carregador de difusão unipolar para carregar a amostra de aerossol de entrada e um classificador eletrostático para separar partículas de acordo com suas mobilidades elétricas. Segundo BISKOS (2004), a principal diferença deste equipamento com o DMS é que ele opera à pressão atmosférica, o que limita a faixa de tamanho de partícula detectável, sendo esta de 5,6 a 560 nm.

Há ainda o Espectrômetro de Aerossol Rápido (*Fast Aerosol Spectrometer - FAS*) que, de acordo com BISKOS (2004), é um instrumento que emprega uma lâmpada de UV (radiação ultravioleta) para carregar fotoeletricamente o aerossol de entrada, e um classificador eletrostático para separar partículas baseadas em suas mobilidades elétricas. Uma série de eletrômetros sensitivos isolados, localizados ao longo da superfície interna do eletrodo externo no classificador, serve para detectar e medir o número de concentrações das partículas. O FAS compartilha muitas similaridades com o instrumento proposto por SCHMIDT-OTT; SIEGMANN (1986) que também assinalou os limites de uso de carregamento fotoelétrico das partículas. O FAS é considerado o predecessor do DMS, que será descrito na sequência.

No FAS, a classificação de partículas carregadas, em grupos de diferentes faixas de mobilidade elétrica, é baseada nos mesmos princípios usados pelo DMA. O classificador FAS consiste em dois eletrodos radiais concêntricos: a haste central e a carcaça externa. As partículas de aerossol carregadas são introduzidas em uma seção de classificação em um fluxo perimétrico ligado a haste central. Ar de invólucro entra no classificador na mesma direção circundado pelo fluxo de aerossol, e ambos os fluxos são ajustados de modo que permaneçam laminares. O fluxo de ar de invólucro é mantido uniforme com a ajuda de uma tela de distribuição, localizada entre o carregamento dos aerossóis e a seção de classificação. A haste central é feita de aço inoxidável e polida para um acabamento superficial, a fim de evitar a distorção do campo elétrico que pode ser causada por arranhões superficiais pequenos. Uma alta voltagem positiva é aplicada na haste central, enquanto a carcaça externa da seção de classificação é aterrada. A haste central tem um diâmetro de 20 mm, deixando um espaço livre de 15 mm para as trajetórias das partículas desviarem, e é alimentada por uma fonte de

corrente contínua ajustável no qual a faixa de tensão varia entre 1 e 10 kV. A coluna de classificação possui 150 mm de comprimento, com um diâmetro interno de 50 mm. Partículas carregadas positivamente que entram na coluna de classificação são desviadas radialmente em direção à carcaça externa do classificador. Dependendo de suas mobilidades elétricas, as partículas ficam retidas em diferentes locais ao longo do eletrodo externo, para as condições de operação dadas (taxa de fluxo total e voltagem da haste central). Partículas dentro de uma faixa de mobilidade são coletadas em um dos onze anéis isolados na superfície interna da carcaça externa (DALCIN, 2013).

O Espectrômetro de Mobilidade Diferencial (*Differential Mobility Spectrometer - DMS*), proposto por GORSHKOV (1982); BURYAKOV et al. (1989) e BURYAKOV et al. (1993), foi reconhecido como uma ferramenta poderosa para a separação e caracterização de íons de fase gasosa.

Segundo BISKOS (2004), como qualquer outro instrumento que determina o espectro de tamanho de partícula baseado em medições de mobilidade elétrica, o DMS consiste em 3 partes principais: o carregador de aerossol, a coluna de classificação e o sistema de detecção. A amostra de aerossol passa através de um carregador o qual aplica uma carga positiva nas partículas. As partículas carregadas entram na coluna de classificação. Esta separa as partículas de acordo com suas mobilidades elétricas. E finalmente, as partículas desviadas dentro de faixas específicas de mobilidade elétrica são detectadas por uma série de eletrômetros sensíveis localizados dentro da coluna de classificação (KRYLOV et al. 2007).

O projeto do DMS é baseado no protótipo FAS mencionado anteriormente. Contudo, algumas modificações têm sido feitas de modo a aumentar a faixa de tamanho de partículas medidas e melhorar o desempenho geral do instrumento em termos de resolução e sensibilidade. As mudanças incluem: (a) uso do carregamento de difusão unipolar ao invés de métodos fotoelétricos, (b) operação do instrumento a pressões subatmosféricas, (c) estabelecimento de um campo elétrico linearmente crescente ao longo do classificador, e (d) emprego de um eletrodo concêntrico entre a haste central e a carcaça externa para proteger os eletrômetros e cancelar quaisquer correntes produzidas pelas partículas carregadas que se movem ao longo da coluna (DALCIN, 2013).

Um dos principais componentes de medidores de partículas por mobilidade elétrica, usado para medir a distribuição de tamanho de partículas finas e ultrafinas, é o classificador de mobilidade diferencial (DMC - *Differential Mobility Classifier*). Um DMC, normalmente, possui duas entradas, uma para o aerossol polidisperso e outra para o ar limpo e, duas saídas para fluxo de aerossol classificado e de excesso. O desempenho dos DMCs é caracterizado

por uma função definida como a probabilidade de partículas, com certa mobilidade elétrica, que passa pela zona de classificação de um DMC. Estes equipamentos são projetados em configurações de placa cilíndrica, radial ou paralela.

O projeto de um DMC inicial era na configuração de placas paralelas (ALSHARIFI; CHEN, 2018), mas o foco do design do DMC mudou posteriormente para a configuração cilíndrica, devido ao efeito de parede lateral indesejado encontrado nos DMCs de placas paralelas.

O DMC cilíndrico tornou-se um instrumento padrão para dimensionar ou classificar partículas na faixa de tamanho sub-micrométrica e nanométrica. Porém, DMCs de placas paralelas ganharam recentemente a atenção de cientistas em aerossol para caracterização de íons, macromoléculas ou nanopartículas, acoplando-os com espectrômetros de massa de ionização de pressão atmosférica (*API - Atmospheric Pressure Ionization*) ou analisadores moleculares. Isso se deve ao campo elétrico uniforme no canal de classificação de partículas de um DMC de placa paralela e seu baixo custo de fabricação em comparação com os DMCs cilíndricos.

ALSHARIFI; CHEN (2018) acreditavam que o campo elétrico uniforme, na zona de classificação, resultasse em menor ampliação no diâmetro de partículas coletadas do DMC, devido à difusão de partículas. Por isso, estudaram o efeito dos parâmetros de concepção do canal de classificação de partículas no desempenho do classificador de mobilidade diferencial em miniatura de placa paralela (isto é, mini-placa DMC). Os parâmetros de projeto considerados foram: a razão de espectro e a área da seção transversal do canal de classificação de partículas, a porcentagem de abertura de aerossol e abertura de saída (em relação à largura total do canal de classificação) e o ângulo de injeção de aerossol. Utilizaram-se de software como o COMSOL® *Multiphysics* e o MATLAB® para modelagem numérica, validando os resultados em comparação com dados experimentais. Este estudo mostrou que o desempenho de mini-placa DMCs reduziu-se à medida que a proporção do canal foi reduzida. A porcentagem de abertura das fendas de entrada e saída de aerossol também foi um fator importante para o projeto do DMC (ALSHARIFI; CHEN, 2018).

2.5.4 Classificador de Partículas por Mobilidade de Varredura (SMPS)

O sistema mais amplamente utilizado para medição da distribuição de tamanho de partículas submicrométricas é a *Scanning Mobility Particle Sizer* (SMPS), baseado no princípio de mobilidade de uma partícula carregada em um campo elétrico. O SMPS é

essencialmente um sistema compreendido por: i) Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA), para classificar as partículas de acordo com seu tamanho e ii) Contador de Partículas de Condensação (CPC), para medir a concentração numérica. Existem dois fluxos que se movem dentro do DMA, o fluxo de partículas de aerossol polidisperso e o ar isento de partículas. O fluxo de ar deixa laminar o fluxo de partículas de aerossol (MARIAM et al., 2017).

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. Este equipamento também é constituído, em uma configuração sequencial, de um carregador de difusão bipolar (ou tradicionalmente denominado neutralizador), 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). Segundo BISKOS (2004), o SMPS é um dos instrumentos usados para medir espectro de aerossol na faixa de tamanho de 3 a 1000 nm.

O SMPS da TSI usa um carregador de difusão bipolar radioativo para conferir carga às partículas de entrada. O neutralizador consiste de um recipiente metálico cilíndrico com uma fonte de Criptônio 85. A radiação β , gerada pela fonte radioativa, produz pares de íons no gás dentro do recipiente metálico. As partículas expostas ao gás ionizado resultam em um aerossol carregado bipolarmente, com uma distribuição de carga levemente derivada do equilíbrio de Boltzmann, devido à diferença de mobilidade das espécies iônicas positivas e negativas (DALCIN, 2013).

Como mencionado, 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).

2.5.5 Outros Equipamentos para Amostragem de Partículas

Além dos métodos de mobilidade elétrica, outras técnicas têm sido empregadas para medir o espectro de tamanho de aerossol na faixa de tamanho submicrométrico. Equipamentos que classificam partículas de acordo com seus diâmetros aerodinâmicos, massa de partícula, emissão fotoelétrica ou superfície ativa da partícula para determinar espectros de tamanho de aerossol têm sido propostos e usados com sucesso. Assim, podem ser citados instrumentos como: o *Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor* (MOUDI); o *Electrical Low Pressure Impactor* (ELPI); e modelos do *Diffusion Batteries* (DBs).

O impactador de depósito uniforme de micro-orifício (MOUDI), de acordo com BISKOS (2004), usa os mesmos princípios que o ELPI para classificar partículas. Empregando um impactador em cascata de oito estágios, as partículas são classificadas de acordo com seus diâmetros aerodinâmicos e são depositadas uniformemente em placas de impactação rotativas para análises posteriores. O instrumento, como inicialmente descrito por MARPLE et al. (1991), mede partículas na faixa de tamanho de 56 nm a 10 μm , embora isto possa ser modificado pela variação das condições de operação. Tamanhos menores do que 10 nm podem ser analisados com o uso do Nano-MOUDI, o qual usa as mesmas técnicas sob baixas pressões para os últimos estágios do impactador.

Em geral, o MOUDI é um equipamento que tem potencial para fornecer uma grande quantidade de informação das amostras de aerossol (distribuição de massa e tamanho, composição, morfologia). Contudo, medições MOUDI não são em tempo real (DALCIN, 2013).

Já o *Electrostatic Low Pressure Impactor* (ELPI) é um dos equipamentos usados extensivamente em testes de motor. Como originalmente descrito por KESKINEN et al. (1992), ele classifica partículas baseado em seus diâmetros aerodinâmicos. O ELPI tem sido usado em muitos estudos de emissões automotivas, devido ao seu tempo de resposta e habilidade de medir espectro de partículas em condições de condução transiente (DALCIN, 2013).

Combinando os princípios de detecção elétrica com classificação de tamanho por impactação, o ELPI pode determinar espectro de aerossol na faixa de tamanho de 0,030 a 10 μm (MARJAMÄKI, 2000).

O carregador de difusão do tipo corona é usado para carregar unipolarmente as partículas que entram no ELPI. Depois, a corrente de aerossol é introduzida em um impactador de baixa pressão onde as partículas são coletadas em 12 diferentes estágios dependendo de seus diâmetros aerodinâmicos. Partículas maiores são coletadas nos primeiros estágios, enquanto as menores são detectadas no último impactador. Cada prato do impactador é ligado a um eletrômetro sensível e a corrente elétrica, produzida pelas partículas carregadas coletadas, é relacionada com a concentração numérica. Combinando as leituras atuais de cada estágio de impactação, a distribuição de tamanho da amostra do aerossol é obtida.

O tempo de resposta do instrumento é da ordem de 2 segundos, e considerando que as partículas de aerossol submicrométricas são classificadas em 12 estágios, sua resolução de tamanho é significativamente mais baixa comparada ao SMPS. Porém, uma vantagem do ELPI é que as partículas em diferentes estágios do impactador podem ser coletadas em substratos para análise microscópica ou medições adicionais de suas massas e composição.

Apesar dos diferentes princípios que governam a performance do SMPS e ELPI, muitos estudos usando ambos os equipamentos, simultaneamente, tem sido feitos. MARICQ et al. (2000) fizeram uma comparação entre medições no ELPI e SMPS para máquinas a diesel e ignição por centelha para encontrar um bom acordo quantitativo. MARJAMÄKI (2000) chegou a conclusões contrárias aos prévios pesquisadores que reportaram diferenças entre medições ELPI e SMPS, ambos em tamanho de partícula e níveis de concentração.

Há também disponível, para análise de nanopartículas, as baterias de difusão (DBs) que separam partículas de aerossol de acordo com suas difusividades no gás (BISKOS, 2004). Os princípios do dispositivo foram originalmente demonstrados por TOWNSEND (1899) que descreveu e usou o primeiro DB para calcular propriedades dos íons. Em baterias de difusão, o fluxo de aerossol é passado através de um sistema de telas ou tubos em que partículas menores do que a difusividade de corte penetram, enquanto o resto precipita nas paredes do dispositivo. Uma série de tubos ou telas é usado para precipitar partículas de diferentes difusividades (ou em outras palavras diferentes tamanhos), e amostras são coletadas em vários pontos a jusante da entrada do aerossol. Então, os fluxos de amostras do DBs tem que ser transferidos para um contador de partículas (CPCs) para medir a concentração numérica a cada estágio (DALCIN, 2013).

Em geral, CPCs são usados com baterias de difusão para determinar distribuições de tamanho. Contudo, tais arranjos são ou mais lentos (quando apenas um contador de partículas tem que amostrar a saída da bateria de difusão em muitos estágios) ou caros (quando mais de um contador de partículas são usados para medir concentração de partículas de diferentes níveis de bateria de difusão, simultaneamente). Para superar este problema, FIERZ et al. (2002) usaram um DB combinado com um carregador unipolar e um conjunto de 4 eletrômetros para fazer medições de aerossol em tempo real. A resolução de tempo reportada deste arranjo foi da ordem de 20 segundos (DALCIN, 2013).

Baterias de difusão são geralmente usadas para partículas menores do que 100 nm. Elas têm sido usadas para medir espectro de tamanho de partícula de máquinas a diesel, e boa concordância tem sido encontrada com resultados de medidores de mobilidade elétrica ao longo da faixa de tamanhos aplicada (BAUMGARD; KITTELSON, 1985).

A técnica de medição de nanopartícula (*Nanoparticle Measuring Technique - NanoMet*) é usada para se obter respostas rápidas de caracterização de partículas de aerossol (KASPER et al.; 2000). Ao contrário da maioria dos instrumentos de aerossol, o Nanomet classifica as partículas antes do carregamento e detecção. A classificação de partículas é acompanhada por 3 diferentes componentes. Inicialmente as partículas que entram, passam através de um ciclone com diâmetro de tamanho de corte de 2,5 μm , de modo a prevenir que partículas grosseiras entrem no equipamento. Seguindo o ciclone, uma centrífuga remove partículas maiores do que 200 nm, e finalmente, a corrente de aerossol passa através de uma bateria de difusão de quatro estágios. Uma vez que as partículas dentro de uma faixa de mobilidades mecânicas são selecionadas através da seção de classificação, o fluxo é dividido para dois diferentes sensores que carregam e medem a concentração numérica das partículas. O primeiro sensor emprega um carregador de difusão unipolar para carregar as partículas e o segundo sensor carrega as partículas fotoeletricamente. Após os carregadores, ambos os sensores usam eletrômetros para medir a carga total no aerossol, e medições atuais são então usadas para calcular concentrações de números de partículas (DALCIN, 2013).

AHN; CHUNG (2010) estudaram o *Aerosol Electrical Mobility Spectrum Analyzer* (AEMSA) que consiste em: saturador, analisador de mobilidade, condensador e detector de posição. Na época, este equipamento era recém criado e tinha como função detectar o espectro de mobilidade elétrica de partículas carregadas, independentemente de sua polaridade, sem procedimento de varredura elétrica em faixa de tamanho nanométrico. O desempenho do AEMSA foi testado com partículas em equilíbrio de carga usando um neutralizador de raios X e uma fonte radioativa. Comparou-se o modelo aproximado de Fuchs

com o de Boltzmann, e os resultados mostraram que o modelo aproximado de Fuchs predizia melhor para nanopartículas neutralizadas.

2.5.6 Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA)

O DMA (*Differential Mobility Analyzer*) consiste de dois eletrodos pelos quais é introduzido o fluxo de aerossol entre eles. Aerossol polidisperso, em baixa vazão, é introduzido perto do eletrodo central; enquanto, que um ar limpo, em maior vazão, adentra o equipamento próximo ao eletrodo externo. À medida que as vazões são combinadas, transportam as partículas através do espaço entre os eletrodos, e uma diferença de tensão entre eles é responsável por atrair partículas de polaridade adequada ao eletrodo central. Nos analisadores de mobilidade diferencial, uma pequena vazão sai através da fenda de classificação, contendo partículas que possuem mobilidades em uma estreita faixa de tamanho (FLAGAN, 2008).

Segundo FLAGAN (2008), os DMAs apresentam vários estudos e foram construídos com diferentes geometrias, sendo a cilíndrica a mais comum. No DMA cilíndrico (cDMA), a classificação ocorre pelo fluxo entre cilindros concêntricos, como estudado por KNUTSON; WHITBY (1975) e CHEN et al. (1998). A classificação também pode ser realizada usando o fluxo radial entre eletrodos de disco paralelos, o chamado DMA radial (rDMA), como mostrado por ZHANG et al. (1995) e FISSAN et al. (1996).

Novos estudos estão sendo realizados em analisadores de mobilidade diferencial com configurações diferentes, como o espectrômetro de mobilidade iônica de alta resolução (HRIMS - *High Resolution Ion Mobility Spectrometer*), estudado por BOUZA et al. (2014). Este equipamento é composto por placas em paralelo e utilizado na análise de componentes orgânicas voláteis, sendo que a sensibilidade da mobilidade dos íons é utilizada para classificar as substâncias químicas, baseado na velocidade da fase gasosa em um campo elétrico. A classificação das partículas no HRIMS ocorre entre as placas paralelas.

Este tipo de DMA, usando a geometria de placas, já havia sido estudado por ALONSO (2006). Neste caso, o equipamento era composto por duas placas transversais e as partículas que possuíam mobilidade elétrica muito pequena, antes não detectadas pelo DMA convencional, depositavam-se nas placas e assim eram medidas.

De acordo com TAVAKOLI; OLFERT (2014), muitos instrumentos para caracterização de aerossol são usados em paralelo, ou em série, para determinar as

propriedades de partículas que não podem ser obtidas por um único equipamento. Para medir a densidade efetiva, o fator de forma e a massa de partículas, TAVAKOLI; OLFERT (2014) usaram um DMA e um classificador aerodinâmico de aerossol, o AAC (*Aerodynamic Aerosol Classifier*), em paralelo. O AAC classifica partículas pelo seu tempo de coleta. Ele consiste em dois cilindros concêntricos que rodam na mesma velocidade rotacional. O aerossol polidisperso entra no espaço entre os cilindros, perto do cilindro interno e é transportado, por um fluxo de ar limpo (livre de partículas), até a fenda de classificação. As partículas experimentam uma força centrífuga que faz com que elas se movam em direção ao cilindro externo ou saíam no aerossol monodisperso.

Um exemplo de instrumentos em série é o SMPS e como já mencionado, este equipamento é um analisador de mobilidade. O Classificador de Partículas por Mobilidade de Varredura (SMPS - *Scanning Mobility Particle Sizer*) é um equipamento capaz de fornecer a concentração numérica de partículas nanométricas por faixas de tamanhos, diretamente do aerossol, através de amostragens “on-line”. Segundo BISKOS (2004), o EAA pode ser considerado o antecessor do SMPS, porém este tem um tempo de detecção menor e é mais preciso, caracterizando partículas (por tamanho) no intervalo de 2,5 a 1000 nm. Este equipamento é composto por um DMA e um contador de partículas por condensação (CPC). A seleção do DMA e do CPC delimitam os intervalos de medida. Além de possuir um Impactador Inercial (*Impactor Inlet*) e um software para aquisição de dados (CAMARGO, 2015; ZOCCAL, 2010).

O Long-DMA é baseado na versão melhorada do analisador de mobilidade de Hewitt proposto por Knutson e Whitby. Este projeto original, contudo, é associado com altas perdas difusionais no fluxo de entrada que restringe o desempenho do DMA para partículas menores do que 10 nm. Tem-se focado nas limitações do DMA para se alcançar maiores eficiências de coleta para partículas menores (CAMARGO, 2015).

No trabalho de RAMECHECANDANE et al. (2011), o Long-DMA analisado classificava partículas na faixa de 11 a 1110 nm. Este equipamento foi comparado ao M-DMA (*Medium-DMA*), que classifica partículas entre 5,4 e 358 nm. O objetivo do estudo foi propor uma metodologia para calcular numericamente a tensão aplicada, correspondente à eficiência de coleta máxima de um determinado tamanho de partícula. Os resultados de ambos os analisadores mostraram um bom acordo, sendo o efeito da difusão browniana levado em consideração. Observou-se que esta força desempenha um papel significativo na dispersão de partículas de tamanho nanométrico e, portanto, pode afetar a eficiência da coleta na saída dos DMAs. Outro fato mostrado foi a influência do comprimento do DMA na eficiência de coleta,

observando-se que quanto menor for o comprimento efetivo do eletrodo, maior a eficiência de coleta de partículas. Isto é mais evidente nos Nano-DMAs que são comercializados para a medição de partículas de tamanho até 2 nm, estes DMAs têm um comprimento de eletrodo muito pequeno em comparação com outros DMAs, como o M-DMA e o L-DMA (RAMECHECANDANE et al.; 2011).

O Nano-DMA é outro analisador de mobilidade elétrica, desenvolvido para medir a distribuição de tamanhos de aerossóis nanométricos principalmente na faixa de tamanho de 2 a 50 nm. Seu projeto é baseado em uma conformação cilíndrica e foi otimizado por meio do modelo numérico de CHEN et al. (1996). Comparado ao Long-DMA, no Nano as partículas apresentam menor tempo de residência, ocorrendo alta penetração de partículas (baixa perda). CHEN et al. (1997) propuseram uma nova fenda de entrada (classificação), menor que a utilizada pela TSI - design padrão do DMA. Assim, foi possível manter a relação de 1:10 entre a vazão polidispersa e de ar limpo. Esta melhoria na fenda de classificação tornou o Nano-DMA adequado para dimensionamento e classificação de partículas, além de reduzir o efeito browniano na função de transferência do Nano-DMA.

De acordo com CAI et al. (2017), muitos DMAs para dimensionar partículas na faixa de tamanho de 1 a 3 nm foram desenvolvidos. Como exemplo, podem ser citados os DMAs de alta resolução, entre eles está o quase-mini DMA (*half-mini* DMA), usado para gerar íons ou partículas padrão para a calibração de instrumento. Outro exemplo é o DMA do tipo Viena (UDMA), utilizado para medição de mobilidade de alta resolução de partículas entre 1 e 5 nm. No entanto, esses DMAs são projetados para operar em vazões relativamente altas, o que pode gerar problemas de recirculação e na medição da quantidade de partículas pelo contador.

Assim, CAI et al (2017) desenvolveram um analisador de mobilidade diferencial cilíndrico em miniatura (mini-cDMA) para o dimensionamento de partículas menores que 3 nm. Este mini-DMA foi baseado no DMA já existente, porém sendo operado com menores vazões. Este equipamento foi implantado para caracterizar partículas atmosféricas recém-formadas e partículas de fuligem geradas por chama.

Estudos recentes analisaram um novo tipo de classificador de mobilidade elétrica para o dimensionamento de partículas na faixa de 1 nm. STOLZENBURG et al. (2018) estudaram o novo DMA da TSI, modelo 3086, no intuito de avaliar o desempenho deste equipamento em comparação ao modelo anterior, um Nano-DMA (modelo 3085). Eles utilizaram íons moleculares de 1 e 2 nm e constataram que o novo instrumento de medição é mais eficaz nessa faixa de medição de diâmetros, tendo uma eficiência superior, de até 25%, em relação ao outro equipamento.

Há o intuito de se 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.

A próxima subseção trará os conceitos e métodos fundamentais para a caracterização de classificadores de mobilidade elétrica. Será realizada a apresentação das principais equações que descrevem o movimento de partículas carregadas em campos elétricos. A leitura da Fundamentação Teórica é primordial para posterior entendimento do funcionamento do Nano-DMA.

2.6 Fundamentação Teórica

Esta seção tem como intuito apresentar a fundamentação teórica sobre o funcionamento dos Analisadores de Mobilidade Diferencial (Nano-DMA).

2.6.1 Componentes da velocidade da partícula

A operação do Nano-DMA depende dos caminhos que as partículas assumem dentro do analisador. Sabe-se que o movimento da partícula é regido por equação diferencial exata de primeira ordem, facilitando os cálculos por não precisar de integração numérica. As equações diferenciais para a trajetória das partículas dentro do analisador de mobilidade são formuladas em termos de coordenadas cilíndricas: em r (velocidade radial) e no eixo z (velocidade axial), como se segue.

a) Velocidade Axial ($\overline{v_a}$)

Considerando $\overline{v_a}$ como sendo a velocidade axial média da partícula (suposta como sendo a mesma do gás), pode-se expressar a vazão volumétrica Q pela Equação (2.16):

$$Q = \overline{v_a} A \quad (2.16)$$

em que A é a área da seção transversal do DMA (região anular) dada na Equação (2.17).

$$A = A_2 - A_1 = \pi (r_2^2 - r_1^2) \quad (2.17)$$

sendo A_2 a área da seção transversal do cilindro externo; A_1 é a área da seção transversal do cilindro interno; r_2 o raio do cilindro externo e r_1 o raio do cilindro interno, conforme Figura 2.1.

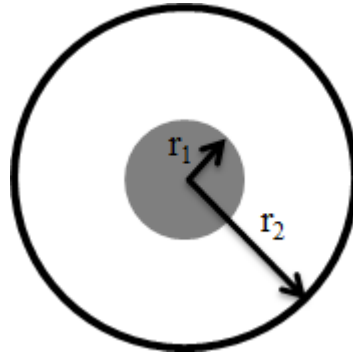


Figura 2.1 - Área útil dentro do Nano-DMA.

Substituindo a Equação (2.17) na Equação (2.16), chega-se a seguinte expressão para velocidade axial média da partícula, mostrada na Equação (2.18):

$$\bar{v}_a = \frac{Q}{\pi (r_2^2 - r_1^2)} \quad (2.18)$$

b) Velocidade Radial (v_r)

Considerando v_r como a velocidade radial da partícula, tem-se a Equação (2.19):

$$v_r = EZ_p \quad (2.19)$$

sendo E a intensidade do campo elétrico para cilindros concêntricos, dado pela Equação (2.20):

$$E = \frac{V}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (2.20)$$

na qual V é a tensão elétrica aplicada.

A mobilidade elétrica da partícula (Z_p) é representada pela Equação (2.21):

$$Z_p = \frac{neC}{3\pi\mu D_p} \quad (2.21)$$

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

2.6.2 Cálculo do diâmetro das partículas presentes no aerossol monodisperso

Como mostrado na Figura 2.2, o Nano Analisador de Mobilidade Diferencial apresenta quatro vazões, sendo duas de entrada e duas de saída. As vazões de entrada são chamadas de vazão de Aerossol Polidisperso (Q_{poly}), que adentra o DMA próximo à parede interna do cilindro externo, enquanto que a outra, denominada de vazão de Invólucro ou Diluição (Q_{sh}), penetra o analisador ao redor do cilindro interno.

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

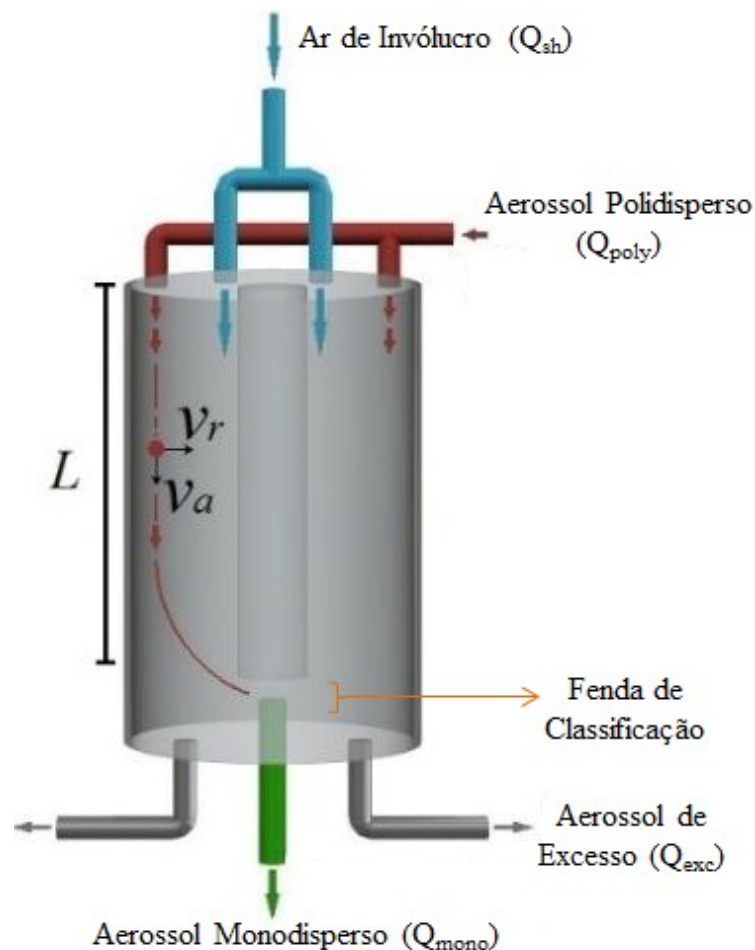


Figura 2.2 - Distribuição de vazões dentro do DMA.

A seguir, serão apresentadas as equações utilizadas para especificar as partículas presentes na corrente monodispersa.

O tempo que a partícula leva para se mover de r_2 para r_1 é dado por t_r e está relacionado com a velocidade radial da partícula, dado na Equação (2.22):

$$v_r = - \frac{dr}{dt} \quad (2.22)$$

Substituindo as Equações (2.19) e (2.20) na Equação (2.22) e integrando-a, pode-se explicitar t_r , como mostrado na Equação (2.23).

$$t_r = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{VZ_p} \frac{1}{2} (r_2^2 - r_1^2) \quad (2.23)$$

Tem-se t_f como sendo o tempo que a partícula leva para percorrer a distância L e dado pela Equação (2.24):

$$t_f = \frac{L}{v_a} \quad (2.24)$$

Substituindo a Equação (2.18) na Equação (2.24), tem-se a Equação (2.25):

$$t_f = \frac{L\pi(r_2^2 - r_1^2)}{Q} \quad (2.25)$$

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

Igualando-se as Equações (2.23) e (2.25), chega-se à expressão simplificada, dada pela Equação (2.26):

$$Z_p = \frac{Q \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2VL\pi} \quad (2.26)$$

Da Equação (2.26), nota-se que a mobilidade elétrica da partícula (Z_p) é função da tensão aplicada (V).

De acordo com a Equação (2.21), cada partícula com diâmetro D_p possui uma mobilidade elétrica Z_p como função da tensão aplicada (V). Assim, igualando-se as Equações (2.21) e (2.26), obtém-se a seguinte expressão (Equação (2.27)) para o diâmetro da partícula:

$$D_p = \frac{2neCLV}{3Q\mu \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (2.27)$$

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

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

$$Q = \frac{Q_{sh} + Q_{exc}}{2} \quad (2.28)$$

Substituindo a Equação (2.28) na Equação (2.26), tem-se:

$$Z_p^* = \frac{(Q_{sh} + Q_{exc}) \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{4VL\pi} \quad (2.29)$$

em que Z_p^* denota o valor mais provável de Z_p ($Z_p^* \rightarrow$ ponto central da banda de mobilidade).

Sabe-se que apenas as partículas de aerossóis, cuja mobilidade elétrica encontra-se dentro de um determinado intervalo estreito, chegarão a fenda de classificação e sairão no fluxo monodisperso. Este intervalo pode ser alterado ajustando-se as condições de funcionamento do DMA.

É evidente que partículas com mobilidades elétricas maiores e menores do que a do ponto central são coletadas antes (ficando no eletrodo central) e depois (saindo na vazão de excesso) do orifício de classificação, respectivamente. Apenas partículas dentro de uma faixa de mobilidade, próxima à mobilidade da partícula no ponto central, serão coletadas no aerossol monodisperso.

Segundo KNUTSON; WHITBY (1975), tem-se a largura da banda de mobilidade (ΔZ_p) igual à Equação (2.30):

$$\Delta Z_p = \frac{(Q_{poly} + Q_{mono})}{4\pi VL} \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right) \quad (2.30)$$

Dividindo a Equação (2.30) pela Equação (2.29), chega-se à Equação (2.31):

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*} = \frac{(Q_{poly} + Q_{mono})}{(Q_{sh} + Q_{exc})} \quad (2.31)$$

A Equação (2.31) evidencia que a largura da banda de mobilidade é controlada pelas vazões no interior do DMA. Ainda de acordo com KNUTSON; WHITBY (1975), para uso normal, as vazões são selecionadas tais que $\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*} \approx 0,1$, ou seja, se for adotado $(Q_{poly} + Q_{mono})$ igual a 1 L/min, tem-se que trabalhar com $(Q_{sh} + Q_{exc})$ em 10 L/min.

Considerando $Q = Q_{sh}$, e substituindo na Equação (2.27), chega-se a Equação (2.32):

$$D_p = \frac{2neLV}{3Q_{sh}\mu \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} C \quad (2.32)$$

Para Z_{p1} definido como limite inferior da banda de mobilidade, tem-se a Equação (2.33):

$$Z_{p1} = Z_p^* - \frac{\Delta Z_p}{2} = Z_p^* - \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{poly} + Q_{mono}}{Q_{sh} + Q_{exc}} \right) Z_p^* \quad (2.33)$$

Admitindo $Q_{poly} = Q_{mono}$ e $Q_{sh} = Q_{exc}$, pode-se escrever a Equação (2.33) de maneira simplificada, dada pela Equação (2.34):

$$Z_{p1} = Z_p^* - \frac{\Delta Z_p}{2} = Z_p^* \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}} \right) \quad (2.34)$$

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

$$Z_{p2} = Z_p^* + \frac{\Delta Z_p}{2} = Z_p^* \left(1 + \frac{1}{2} \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}} \right) \quad (2.35)$$

Substituindo a Equação (2.21) nas Equações (2.34) e (2.35), rearranjando e observando o subscrito 1 para os limites inferiores e o subscrito 2 para os limites superiores, obtém-se, respectivamente, as Equações (2.36) e (2.37):

$$D_{p1} = D_p^* \frac{C_1}{C^*} \frac{1}{\left(1 + \frac{Q_{\text{mono}}}{Q_{\text{sh}}}\right)} \quad (2.36)$$

$$D_{p2} = D_p^* \frac{C_2}{C^*} \frac{1}{\left(1 - \frac{Q_{\text{mono}}}{Q_{\text{sh}}}\right)} \quad (2.37)$$

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

Após a definição de nanopartículas, a citação dos usos da nanotecnologia, a fundamentação teórica do funcionamento de um Nano Analisador de Mobilidade Elétrica (Nano-DMA) e do estudo dos trabalhos mais relevantes sobre este assunto, serão abordados, na sequência, os equipamentos utilizados na unidade experimental de separação de nanopartículas, do mesmo modo que serão descritos os métodos utilizados para obtenção dos resultados experimentais.

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção, serão apresentadas as instalações e os métodos experimentais usados para a separação de nanopartículas e obtenção de um aerossol monodisperso. Para esta descrição, o capítulo será dividido em duas partes: 1 - Unidade Experimental, em que serão apresentados os equipamentos utilizados neste projeto e, 2 - Procedimento Experimental.

3.1 Unidade Experimental

Com o intuito de verificar o desempenho do Nano-DMA, utilizou-se a unidade experimental representada na Figura 3.1.

A unidade experimental foi constituída das seguintes entradas:

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

Na Figura 3.1 são mostrados os equipamentos utilizados, sendo:

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

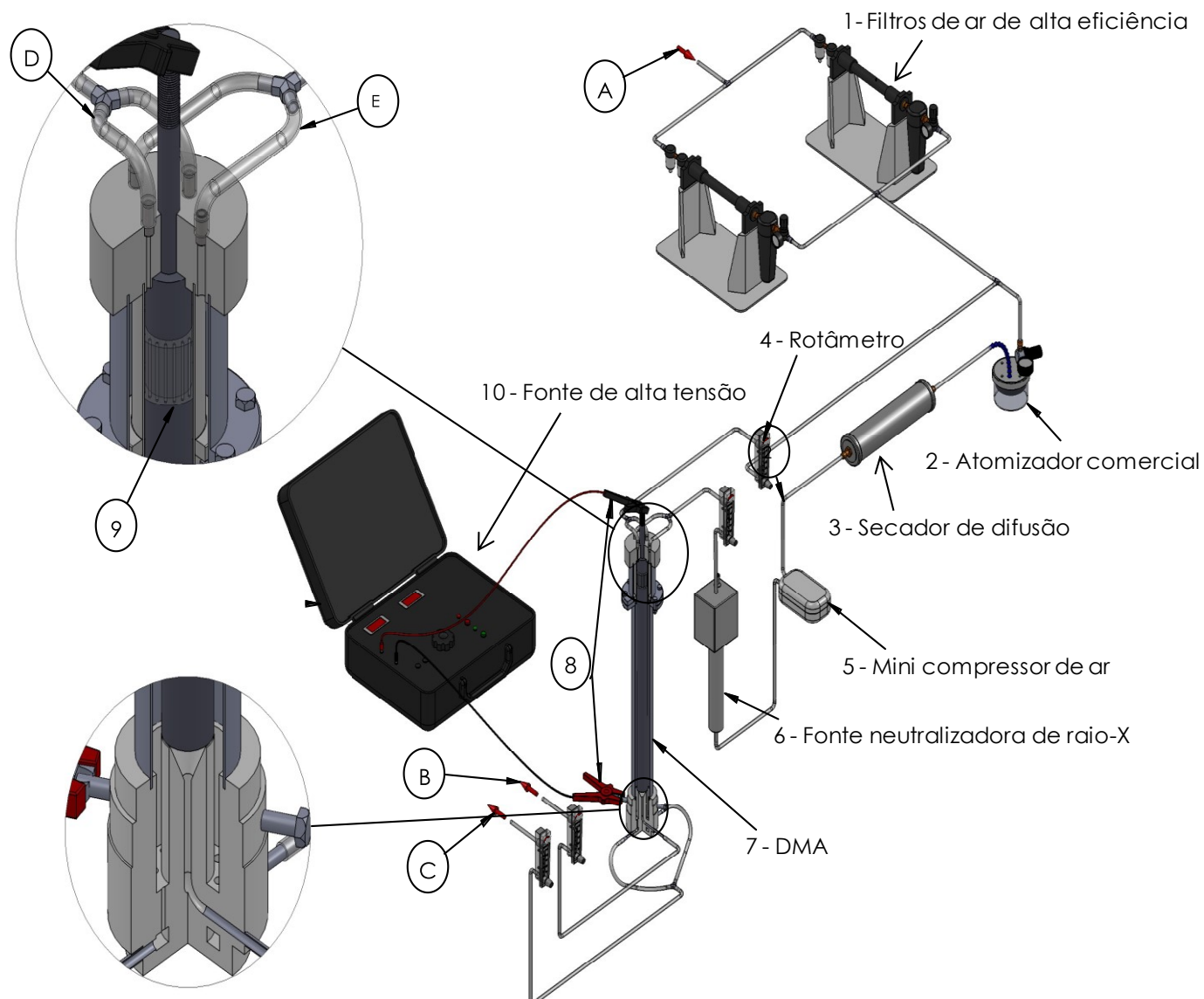


Figura 3.1 – Unidade experimental de classificação de nanopartículas.

Na sequência, serão comentados alguns dos equipamentos utilizados na unidade experimental.

3.1.1 Compressor de ar

Primeiro equipamento da unidade experimental, o compressor de ar tem por finalidade produzir ar comprimido para a diluição das partículas nanométricas. Para o correto funcionamento dos demais equipamentos, a pressão estabelecida foi de aproximadamente 750 kPa. Foi utilizado um compressor da marca Schulz modelo CSL 10 Br, com volume de reservatório de 100 L e potência de 1,5 kW.

3.1.2 Filtros de purificação de ar

Foram utilizados dois filtros TSI modelo 3074B, cujo objetivo era filtrar, secar e regular a pressão do ar na linha de ar comprimido.

Este sistema era composto por um conjunto de três filtros e uma membrana, capaz de reter partículas e gotas de água, apresentando eficiência de até 99,99% para partículas de 0,1 μm . Assim, foi possível garantir um número mínimo de partículas não desejadas entrando no atomizador comercial.

3.1.3 Atomizador Comercial

À saída dos filtros de purificação, utilizado para a geração do aerossol polidisperso, foi conectado o atomizador de jato único comercial da TSI modelo 9302, mostrado na Figura 3.2.



Figura 3.2 - Gerador Atomizador TSI, modelo 9302.

Pelo manual do equipamento, sabe-se que a taxa de saída do aerossol é função da pressão ajustada no manômetro acoplado ao atomizador, podendo ser ajustada de 34,5 a 379 kPa. A Tabela 3.1 apresenta a relação entre a pressão, indicada no manômetro, e a taxa de saída de aerossol.

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

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

Nos testes preliminares, utilizou-se a pressão de 103 kPa, como será explicado posteriormente. E a fim de diminuir a concentração de nanopartículas por cm^3 , reduziu-se a pressão no atomizador para 68,9 kPa.

3.1.4 Contador de partículas

Equipamento fundamental da unidade experimental, o Contador de Partículas por Condensação (CPC) Modelo 3007 da TSI, representado na Figura 3.3, foi utilizado para a obtenção da concentração de partículas tanto na entrada como na saída do Nano-DMA.

Este equipamento pode ser usado para uma faixa de concentração entre 0 e 1.10^5 partículas cm^{-3} , e com partículas variando no tamanho de 10 a 1000 nm. Possuindo um *software* que permite a coleta de dados simultânea.



Figura 3.3 - Contador de Partículas por Condensação.

3.1.5 Outros equipamentos utilizados

A unidade experimental era também composta por um Neutralizador de Aerossol, Modelo 3087 da TSI, cuja finalidade era produzir íons de ar positivos e negativos. Utilizou-se uma Fonte de Alta Tensão Hipot modelo HY 10 kV - 5 mA, 60 W, corrente contínua (CC), da Instrutemp, para estabelecer uma tensão variável no Nano-DMA.

Como medidores de vazão, fez-se uso de quatro rotâmetros da marca Dwyer para medir as vazões de entrada e saída do Nano-DMA, sendo que dois foram usados para medir a vazão de entrada do aerossol polidisperso e a vazão de saída do aerossol monodisperso, por isso a escala destes aparelhos variava de 0 a 1 L/min. Os outros dois, foram usados para medir a vazão de ar de diluição e a vazão do ar de excesso, o que requeria uma escala maior, que variava de 0 a 10 L/min.

Fez-se uso de um mini compressor de ar da marca Regent 8500 (110 V/6W), dotado de 3 ajustes de intensidade, para se promover um incremento na vazão e pressão de entrada do aerossol no Nano-DMA.

Utilizou-se também um secador de difusão com a finalidade de remover o excesso de umidade presente no fluxo do aerossol proveniente do atomizador, sendo composto por 2 cilindros concêntricos com o espaçamento entre eles preenchido por sílica-gel.

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

3.1.6 Nano-Analisador de Mobilidade Diferencial (Nano - DMA)

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

O Nano-DMA é formado por quatro partes, sendo estas representadas na Figura 3.4. Tem-se: o eletrodo central, o cabeçote, o corpo do Nano-DMA e a base do equipamento. As três primeiras partes são cilindros de aço inoxidável concêntricos, enquanto que a base do

equipamento é constituída de tecnil, devido ao fato deste material possuir características desejáveis de resistência, isolamento e usinagem.

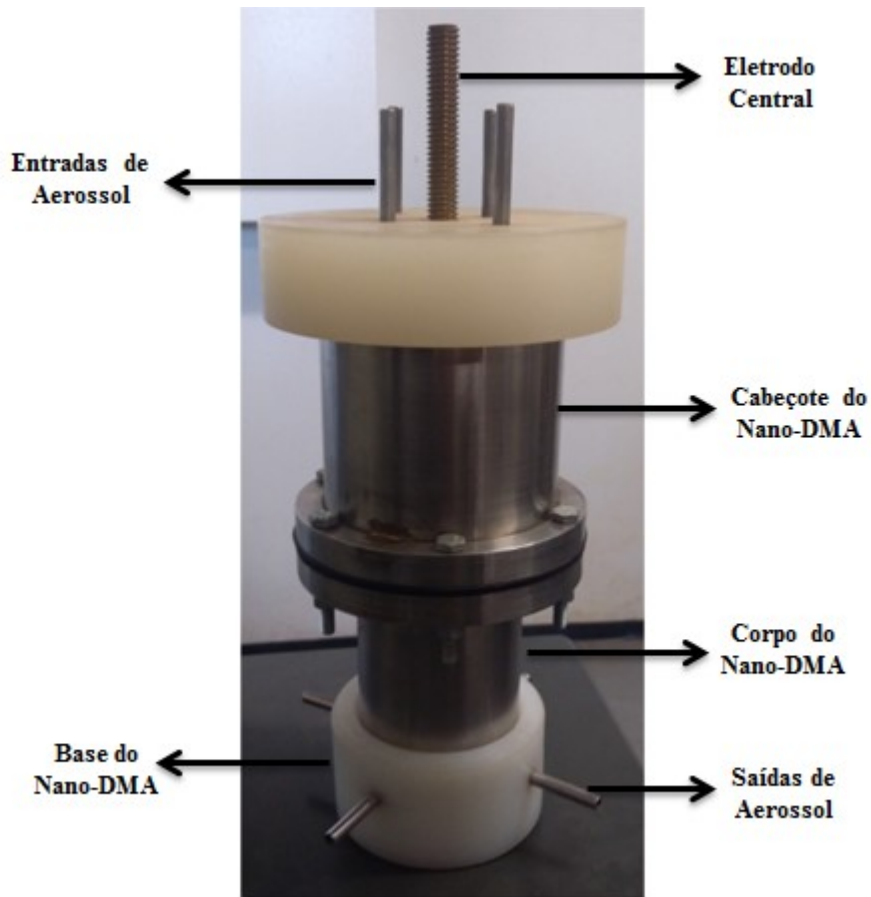


Figura 3.4 – Nano - Analisador de Mobilidade Diferencial.

O cilindro interno, também chamado de eletrodo central, é maciço e apresenta diâmetro de 29,9 mm. O cilindro externo, ou corpo do DMA, possui diâmetro de 83,9 mm e o cabeçote (cilindro do topo) apresenta diâmetro externo de 107,5 mm. Estes dois últimos cilindros possuíam parede de espessura de 9,2 mm. O Nano-DMA apresenta uma altura total de 28 cm.

Como mencionado anteriormente, na parte superior do Nano-DMA tem-se quatro entradas de corrente de ar, sendo duas entradas de ar de diluição (invólucro) próximo às paredes do eletrodo central e, duas entradas de aerossol polidisperso rente à parede do corpo do DMA, conforme mostrado na Figura 3.4.

Vale salientar que o eletrodo interno foi fixado ao cabeçote do DMA de maneira que ficasse suspenso e separado da base de tecnil por apenas, aproximadamente, 0,71 mm. Este espaçamento foi chamado de fenda de classificação de partículas, sendo que na base do DMA

havia um orifício central por onde saía o aerossol monodisperso. A saída do ar de excesso ocorria pela passagem do mesmo por quatro orifícios dispostos igualmente de forma circular, como mostrado na Figura 3.5.

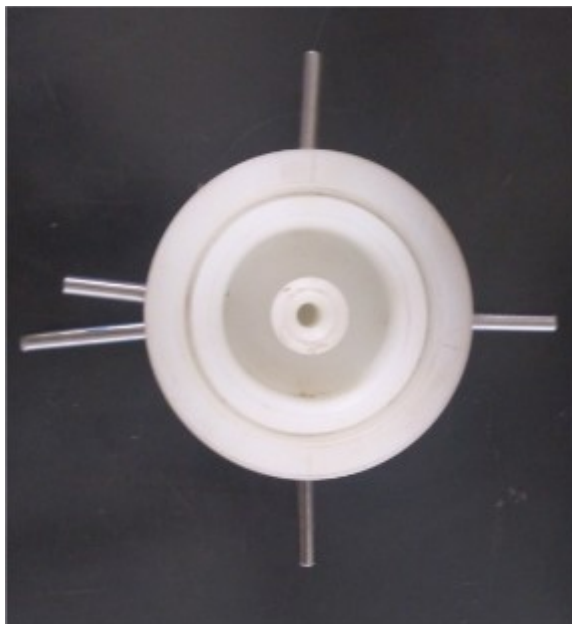


Figura 3.5 – Base do Nano-DMA com as saídas de aerossol representadas.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Medição da Espessura da Fenda de Classificação do DMA

Para o correto funcionamento do Nano-DMA, foi necessário verificar se a distância entre o eletrodo central e a base do equipamento apresentava um espaçamento inferior à 1 mm. Para isto, a espessura da sua fenda de classificação foi medida com um pequeno pedaço de massa para Calafetar protegido por um filme plástico de modo que a massa não ficasse aderida ao equipamento.

Colocou-se a massa na base do eletrodo e fechou-se o equipamento de modo que a massa de Calafetar fosse comprimida até aderir a espessura da fenda. Posteriormente, o equipamento foi aberto novamente, retirou-se o filme plástico contendo a massa e realizou-se a medida da mesma com um medidor de espessura digital.

3.2.2 Preparação das Concentrações de NaCl

Para a geração de partículas nanométricas, utilizou-se como reagente analítico o cloreto de sódio (NaCl), da marca Proquimios, cuja densidade era equivalente a $2,165 \text{ g/cm}^3$. Este reagente foi escolhido devido ao seu baixo custo e simplicidade ao preparar a solução.

Para a preparação de soluções de NaCl, com o auxílio de uma balança analítica, pesou-se em um béquer pequeno a massa de NaCl utilizada, procurando ter a maior precisão possível e; em um balão volumétrico de 1000 mL, mediu-se o volume de solvente, no caso água ultra-pura. Ambos reagentes foram transferidos para um béquer maior e realizou-se a homogeneização com o auxílio de um agitador magnético.

Soluções aquosas de Cloreto de Sódio foram preparadas nas concentrações variando de 0,01 a 3,0 g/L. As concentrações usadas não foram maiores que 3 g/L em virtude da formação de aglomerados e da possível corrosão que o sal, em elevadas concentrações, poderia ocasionar nos equipamentos e tubulações. Como devia-se evitar ao máximo impurezas ou contaminantes na solução, fez-se necessária a utilização de água com um elevado grau de pureza para evitar uma contagem equivocada de partículas.

3.2.3 Estudo do Comportamento do Nano-DMA

O funcionamento da unidade experimental, para todos os testes realizados, deu-se da seguinte maneira:

- ❖ Simulação de uma “contaminação” de partículas nanométricas e polidispersas de NaCl. Desta forma, a geração de nanopartículas foi realizada a partir de uma solução de sal, preparada nas concentrações informadas anteriormente.

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

- ❖ O ar era direcionado da válvula reguladora de pressão para os filtros de ar através de mangueiras. Estes filtros proporcionavam a pureza do ar, minimizando assim a contaminação por partículas indesejadas.

- ❖ Os filtros foram interligados ao atomizador comercial (gerador de nanopartículas) de jato único que continha um reservatório que era preenchido com a solução de NaCl (≈ 80

mL). A pressão do ar na entrada do gerador foi ajustada para se garantir a atomização do líquido.

❖ Para uma maior retirada de umidade da linha principal, acoplou-se, ao bico atomizador do gerador de partículas, uma mangueira ligada a um kitassato contendo sílica em gel. As partículas geradas seguiam o fluxo principal de ar, passando por um secador de difusão.

❖ Em seguida, as partículas adentravam a fonte neutralizadora. O aerossol neutralizado seguia para o Nano - Analisador de Mobilidade Elétrica.

❖ O Nano-DMA estava conectado a uma fonte de alta tensão em que aplicava-se voltagens de 0 – 4000V, totalizando 22 valores de tensão aplicada. As leituras de vazão de entrada, monodisperso e de excesso foram feitas, em intervalos de 1 min, durante 10 s utilizando-se o contador de partículas – CPC. Os experimentos foram realizados três vezes para se garantir a precisão dos resultados e vale ressaltar que após a realização de cada experimento, foi feita a limpeza interna do DMA utilizando ar puro.

a) Testes Preliminares

Primeiramente, foi necessário colocar o Nano-Analisador de Mobilidade Elétrica (Nano-DMA) projetado e construído na FEQUI/UFU em operação, para isso foram realizados testes preliminares que garantissem o seu pleno funcionamento, ou seja, a geração de aerossóis monodispersos.

Nos testes preliminares, primeiramente usou-se as concentrações de NaCl de 0,1; 0,5 e 1,0 g/L. Essas concentrações foram adotadas, pois já se havia trabalhado com elas anteriormente, podendo assim determinar o perfil do aerossol monodisperso esperado.

Após análise dos resultados, foi necessário adicionar uma corrente de ar puro à corrente de entrada do Nano-DMA, com o intuito de se reduzir a concentração de partículas por cm³ geradas. Nestes testes, utilizou-se as concentrações de NaCl de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 g/L. Optou-se por essas concentrações, pois se queria testar a quantidade de partículas geradas, em maiores concentrações de sal, no aerossol polidisperso.

Na realização desses testes, a pressão do ar na entrada do gerador foi ajustada em aproximadamente 103 kPA (equivalente a 4,7 L/min). E a razão entre Q_{poly}/Q_{sh} usada foi de 0,6/6.

b) Testes Experimentais

Após os testes preliminares, foram realizados ajustes na geometria do equipamento e nas condições de operação para um melhor funcionamento do Nano-DMA, para isso adicionou-se duas telas de aço inox de 100 mesh e trocou-se os rotâmetros para se obter uma nova vazão de operação, menor que a usada inicialmente. Aqui, a razão entre $Q_{\text{poly}}/Q_{\text{sh}}$ foi mantida em 0,5/5.

Com a finalidade de se obter uma pequena concentração de partículas geradas no aerossol polidisperso, usou-se baixas concentrações de NaCl. Assim, para os resultados definitivos, trabalhou-se com as concentrações de 0,01; 0,1 e 0,2 g/L de NaCl.

Também se teve a necessidade de diminuir a quantidade de partículas geradas e, para isso, reduziu-se a pressão no atomizador para 68,9 kPa (equivalente a 3,7 L/min).

3.2.4 Coleta de resultados no SMPS (DEQ/UFSCar) e no Nano-DMA (FEQUI/UFU)

Com o intuito de verificar o desempenho do Nano-DMA, coletou-se durante 10 s, a cada 1 min, as concentrações de partículas no aerossol monodisperso e de excesso do Nano-DMA para as concentrações de NaCl de 0,01; 0,1 e 0,2 g/L (o mesmo procedimento foi realizado com os testes preliminares nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 g/L). Os experimentos foram realizados em triplicatas para cada concentração de NaCl e usado um volume de solução no atomizador de 80 mL para cada ensaio.

Para se analisar os resultados obtidos no Nano-DMA construído na FEQUI/UFU com o modelo de distribuição de cargas proposto, baseado na porcentagem de determinada carga de partícula de acordo com a equação de Wiedensohler, foi necessária a realização de experimentos utilizando o equipamento SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*), do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Com os valores obtidos da concentração de partículas na entrada do SMPS e com o balanço de distribuição de cargas, foi possível encontrar os valores teóricos para a concentração de aerossóis monodisperso e de excesso, além de se prever a concentração de partículas na entrada do Nano-DMA em função do diâmetro das mesmas.

Lembrando que não é possível determinar, experimentalmente, a concentração de nanopartículas entrando no Nano-DMA em função do diâmetro das mesmas. Assim, para saber a concentração de partículas entrando no Nano-DMA em função do diâmetro, foi

utilizado o SMPS (modelo 3936 TSI). Este constava de um Classificador Eletrostático (modelo 3080) acoplado a um Nano Analisador de Mobilidade Diferencial - NDMA (modelo 3085) e um Contador de Partículas Ultrafinas - CPC (modelo 3776). O equipamento possuía também um Impactador Inercial (Modelo 1035900), como apresentado na Figura 3.6.

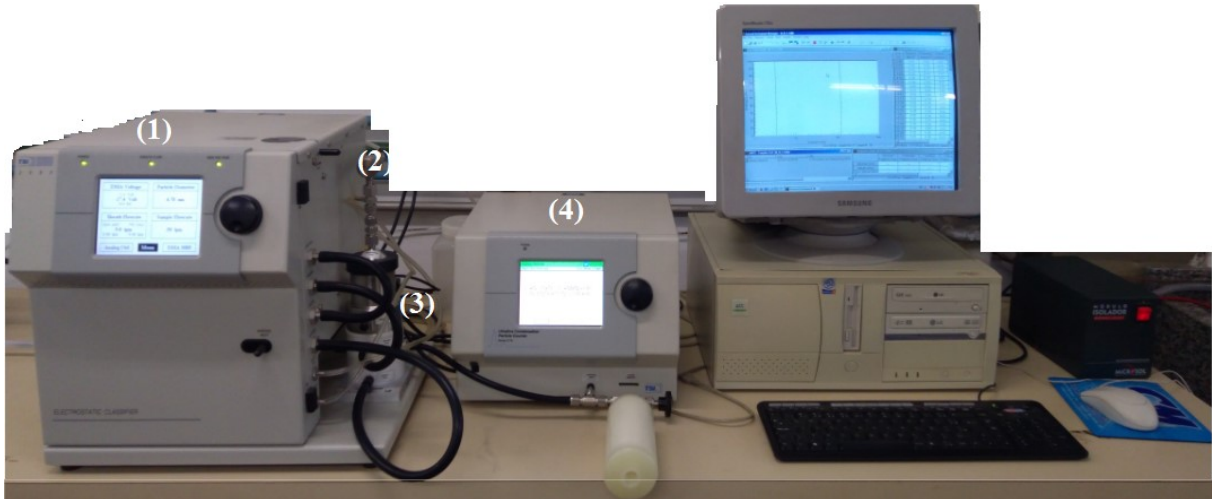


Figura 3.6 - Equipamento SMPS do DEQ/UFSCar é constituído por: (1) Classificador Eletrostático; (2) Impactador Inercial; (3) Nano-DMA e (4) Contador de Partículas.

Na Figura 3.7 é mostrada a vista lateral do Nano-DMA da TSI, sendo possível notar que há uma entrada por cima do equipamento, onde é inserida a vazão polidispersa, e duas saídas, uma do aerossol monodisperso e outra do aerossol de excesso.



Figura 3.7 – Vista lateral do Nano-DMA da TSI utilizado no SMPS.

Utilizando o SMPS, apresentado na Figura 3.6, foi possível classificar partículas na faixa de 3,4 a 119,7 nm. Vale ressaltar que se utilizou o atomizador comercial (citado anteriormente) como gerador de nanopartículas e as seguintes configurações:

- Pressão no atomizador: 68,9 kPa;
- Vazão de aerossol amostrado (entrada) no SMPS (Flow Rate): 5,5 L/min - (*Scale Division* = 45);
- Densidade da partícula (NaCl): 2,165 g/cm³;
- Vazão de ar de diluição que é recirculada no interior do Nano-DMA (*Sheath Flow*): 5,0 L/min;
- Vazão de Aerossol Amostrado (*Aerosol Flow*): 0,5 L/min;
- Tempo de *scan up*: 120 s (refere-se ao tempo em que as partículas são classificadas em função da voltagem aplicada ao Nano-DMA);
- Tempo de *retrace*: 15 s. Este tempo é o período requerido para que a voltagem retorne ao seu valor inicial, possibilitando, então, o início de um novo escaneamento;
- Tamanho do Impactador: 0,071 cm.

No SMPS do DEQ/UFSCAR, foram utilizados 80 mL de cada solução preparada, nas concentrações de 0,01; 0,1 e 0,2 g/L de NaCl. E para cada concentração, a coleta de dados foi realizada em triplicada.

Após mencionar o funcionamento da unidade experimental e os procedimentos utilizados para coleta de dados, é possível apresentar os resultados obtidos quando se colocou a unidade em funcionamento. Estes resultados, bem como todos os cálculos realizados para o projeto do Nano-DMA (FEQUI / UFU) serão abordados no Capítulo 4.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem por objetivo apresentar os resultados experimentais e o balanço de cargas utilizado para descrever os dados encontrados utilizando-se o Nano-DMA. Para melhor entendimento do Nano-DMA (FEQUI / UFU), serão apresentados os ajustes realizados na unidade experimental, as variáveis significativas, assim como os valores utilizados para cada uma delas e as hipóteses adotadas no trabalho. Por fim, serão mostrados os resultados encontrados através da teoria proposta, baseada na análise do balanço de distribuição de cargas, com os resultados obtidos no SMPS (DEQ/UFSCar) e no Nano-DMA (FEQUI/UFU).

4.1 Ajustes no Nano-DMA

Após a construção do Nano-DMA, foram necessários alguns ajustes na sua geometria para que o mesmo estivesse em plenas condições de operação. Na sequência, essas alterações serão detalhadas.

A Figura 4.1 é constituída de imagens do Nano-DMA, sendo (a) representada pela vista superior da base do equipamento; (b) a vista lateral do corpo do mesmo; (c) vista lateral do cabeçote e parte do eletrodo central e; (d) imagem do Nano-DMA montado na unidade experimental com as mangueiras de entrada e saída de aerossol.

Através dos primeiros resultados obtidos, percebeu-se que o Nano-DMA não estava classificando as partículas, pois o contador de partículas não estava registrando nenhuma nanopartícula no aerossol monodisperso. Desse fato, concluiu-se que a abertura da fenda de classificação era nula ou estava muito pequena, sendo necessário afrouxar um pouco os parafusos ou substituir a borracha de vedação por uma mais fina. Como a primeira opção surtiu efeito, não foi preciso trocar a borracha de vedação.

Como verificado por DALCIN (2013), foi necessário utilizar uma placa de distribuição do ar de invólucro de entrada para não ocorrer uma mistura entre o ar de diluição e o aerossol polidisperso, garantindo assim um regime laminar. Essa placa era feita de acrílico, com 3 cm de espessura e pequenos furos uniformemente distribuídos. A Figura 4.2 mostra essa placa de acrílico colocada entre o eletrodo central e o cilindro externo que compõe o cabeçote do Nano-DMA.

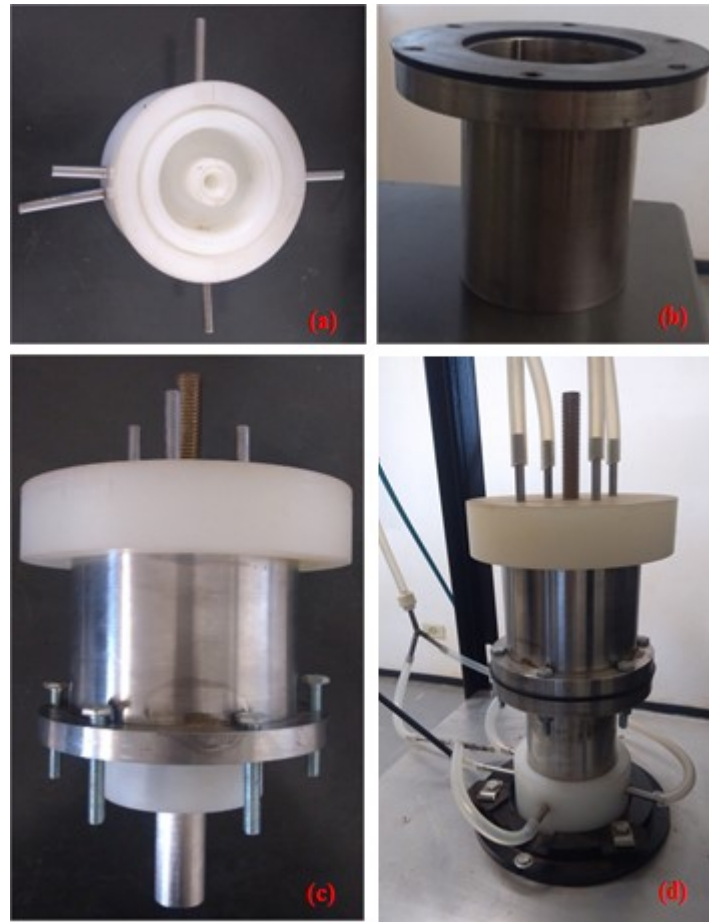


Figura 4.1 – (a) Vista superior da base do equipamento; (b) Vista lateral do corpo do Nano-DMA; (c) Vista lateral do cabeçote e parte do eletrodo central e; (d) Nano-DMA, respectivamente.

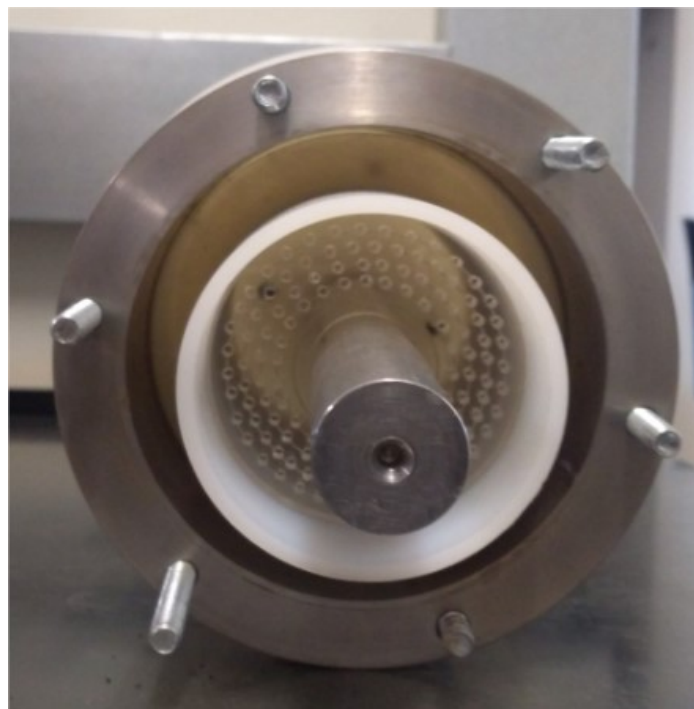


Figura 4.2 – Vista interna do cabeçote do Nano-DMA, mostrando a placa de acrílico.

Como realizado no trabalho de KNUTSON; WHITBY (1975), que utilizaram uma tela de nylon com abertura de 200 mesh, optou-se por colocar 2 telas de aço inox de 100 mesh sobrepostas de maneira a intercalar as aberturas, para assim conseguir menor diâmetro de abertura. Esta configuração permitiu que a classificação de nanopartículas ocorresse de fato, e foi adotada por todo o trabalho experimental.

Após os testes preliminares e pelo observado por CAMARGO (2015), viu-se a necessidade de reduzir a concentração de partículas presentes no aerossol polidisperso. Isso era fundamental devido a limitação do contador de partículas que só abrangia a faixa de concentração de 0 a 1×10^5 partículas cm^{-3} . Para essa redução, aplicou-se três modificações à unidade experimental. Primeiro, adicionou-se uma corrente de ar de invólucro após o secador de difusão para realizar a diluição do aerossol polidisperso antes deste entrar no Nano-DMA, o que reduziria a concentração de partículas por cm^3 . Em um segundo momento, substituiu-se os rotâmetros, que mediam as vazões dos aerossóis polidisperso e monodisperso, por outros que abrangiam uma faixa de vazão menor do que os utilizados anteriormente; assim, foi possível trabalhar com vazões menores, o que possibilitou a redução da pressão no atomizador. Como citado por FEITOSA (2009), a concentração de partículas geradas pelo atomizador decresce com a redução da vazão volumétrica do aerossol, e isto é obtido ao se reduzir a pressão no atomizador, o que conseqüentemente fez a concentração de partículas geradas diminuir, sendo esta a terceira modificação realizada para os testes experimentais.

4.2 Projeto do Nano-DMA

Para o Nano-DMA da FEQUI/UFU, projetado para classificar partículas em uma faixa de tamanho de 10 a 120 nm, sabendo-se que as variáveis significativas, que influenciariam no seu desempenho, são estas:

- As quatro vazões mássicas: ar de invólucro, polidisperso, monodisperso e excesso;
- O comprimento (L);
- Os raios do cilindro externo e interno: r_2 e r_1 , respectivamente.

Fixou-se os seguintes valores para estas 7 variáveis:

- ✓ $Q_{sh} = Q_{exc} = 6$ L/min (para os testes preliminares) e 5 L/min;
- ✓ $Q_{poly} = Q_{mono} = 0,6$ L/min (para os testes preliminares) e 0,5 L/min;
- ✓ $L = 23,5$ cm;

✓ $r_1 = 1,496$ cm e $r_2 = 4,914$ cm.

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

- D_p^* (Diâmetro da Partícula Central, calculado pela Equação 2.32, usando processo iterativo, pois D_p^* é função de C^*) em μm ;
- C^* (Fator de Escorregamento de Cunningham Central);
- D_{p1} e D_{p2} (pelas Equações 2.36 e 2.37, respectivamente);
- C_1 e C_2 (encontrado pela Equação 2.4, em que $\lambda = 0,067$ μm).

Hipóteses adotadas:

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

Conforme estudado por CAMARGO (2015), D_p é função de C e vice-versa, sendo necessário um procedimento iterativo para encontrar os valores de interesse; assim, considerou-se primeiramente $C = 1$ (“chute” inicial), fazendo-se 300 iterações para obter-se um erro inferior a 10^{-6} . Os resultados dos diâmetros calculados em função da tensão aplicada, bem como as outras variáveis calculadas, são mostrados na Figura 4.3 e Tabela 4.1.

A Figura 4.3 mostra a relação entre D_p e a tensão aplicada ao sistema. Pode-se notar que quanto maior a tensão utilizada, maior será a diferença entre os limites inferior e superior, ou seja, maior será a largura da banda de mobilidade. Logo, maior será ΔD_p e a diferença entre os diâmetros coletados no aerossol monodisperso será maior.

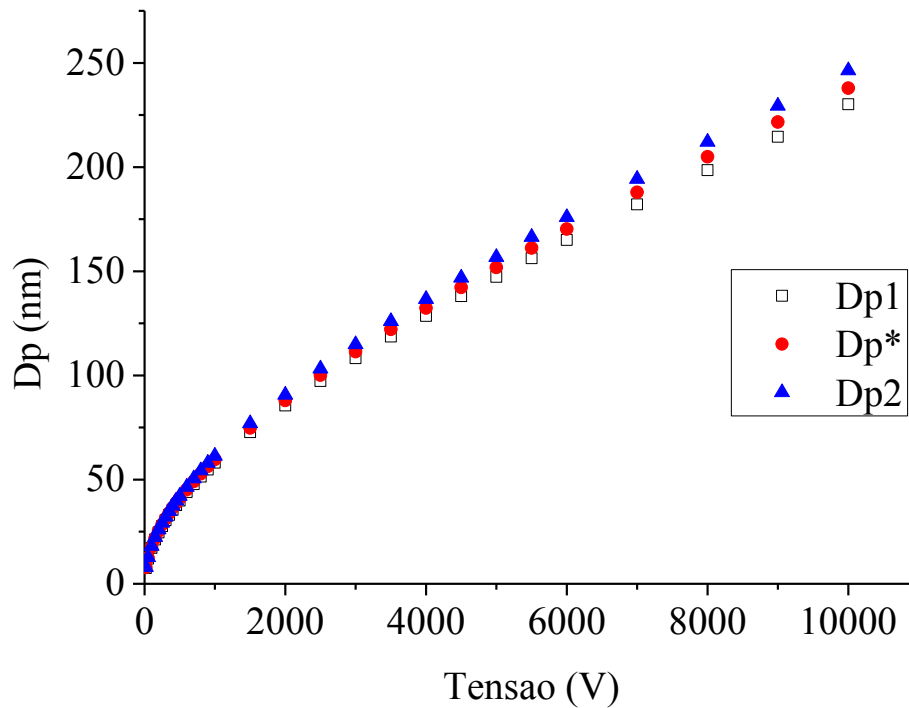


Figura 4.3 – Diâmetro da partícula variando com a Tensão aplicada ao DMA.

Nesta tese, trabalhou-se com tensões até 4000 V, pois não se tinha interesse em coletar partículas maiores que 150 nm e também porque ΔD_p apresentava um valor pequeno, aumentando consideravelmente para tensões maiores que 4000 V, conforme pode ser notado na Figura 4.3.

Na Tabela 4.1, são mostrados os valores obtidos após a realização de 300 iterações (valores teóricos) realizadas no Excel, obtendo-se um erro inferior a 1×10^{-5} .

Tabela 4.1 – Resultados obtidos após as iterações.

Tensão [V]	D_{p1} [nm]	D_{p^*} [nm]	D_{p2} [nm]	C_1 [-]	C^* [-]	C_2 [-]
10	5,4	5,5	5,7	0,3	39,9	39,3
20	7,6	7,8	8,0	0,4	28,7	28,1
50	12,1	12,4	12,7	0,6	18,3	17,9
100	17,2	17,7	18,1	0,9	13,1	12,8
150	21,2	21,8	22,4	1,1	10,7	10,5
200	24,6	25,3	26,0	1,3	9,4	9,1
250	27,7	28,4	29,2	1,5	8,4	8,2
300	30,5	31,3	32,1	1,6	7,7	7,5
350	33,0	33,9	34,8	1,8	7,2	7,0
400	35,5	36,4	37,4	1,9	6,7	6,6

Tabela 4.1 – Resultados obtidos após as iterações (continuação).

Tensão [V]	D_{p1} [nm]	D_p^* [nm]	D_{p2} [nm]	C_1 [-]	C^* [-]	C_2 [-]
450	37,8	38,8	39,8	2,1	6,4	6,2
500	39,9	41,0	42,1	2,2	6,1	5,9
600	44,0	45,2	46,5	2,4	5,6	5,4
700	47,8	49,1	50,5	2,7	5,2	5,1
800	51,4	52,8	54,3	2,9	4,9	4,8
900	54,8	56,3	57,9	3,1	4,6	4,5
1000	58,1	59,7	61,4	3,3	4,4	4,3
1500	72,7	74,8	77,0	4,2	3,7	3,6
2000	85,6	88,0	90,6	5,1	3,2	3,2
2500	97,3	100,1	103,2	5,8	3,0	2,9
3000	108,3	111,4	114,9	6,6	2,7	2,7
3500	118,6	122,1	126,0	7,3	2,6	2,5
4000	128,5	132,4	136,6	8,1	2,4	2,4
4500	138,1	142,3	146,8	8,8	2,3	2,3
5000	147,3	151,8	156,8	9,5	2,2	2,2
5500	156,3	161,1	166,4	10,1	2,2	2,1
6000	165,1	170,2	175,9	10,8	2,1	2,1
7000	182,1	187,9	194,2	12,2	2,0	1,9
8000	198,5	205,0	212,0	13,5	1,9	1,9
9000	214,5	221,6	229,4	14,8	1,8	1,8
10000	230,2	237,9	246,3	16,2	1,7	1,7

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

Da Equação (2.21) é possível calcular a mobilidade elétrica (Z_p) para cada D_p^* [m] e C^* calculado, considerando diferentes números de carga (η), usando $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C e $\mu = 1,83 \cdot 10^{-5}$ kg/m.s; como ilustrado na Figura 4.4. Pôde-se concluir que quanto maior for a carga das partículas, maior será a mobilidade elétrica apresentada por ela. Um exemplo disso é que uma partícula com $D_p^* \approx 100$ nm tem Z_p igual a $8,05 \cdot 10^{-8}$ m²/V.s para $\eta=3$; enquanto que com $\eta=1$, tem-se $Z_p = 2,68 \cdot 10^{-8}$ m²/V.s, ou seja, houve uma redução de aproximadamente 66% na mobilidade elétrica quando comparada as cargas (1 e 3) da partícula.

Outra observação retirada da Figura 4.4 é a de que quanto maior o tamanho da partícula, menor será a capacidade dela em ser atraída pelo campo elétrico, ou seja, menor Z_p a partícula terá, isso deve-se a inércia da partícula. Por exemplo, para $\eta = 2$, tem-se $Z_p = 1,68 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ quando $D_p = 52,8 \text{ nm}$; aumentando o diâmetro da partícula para $100,1 \text{ nm}$, o Z_p reduz para $5,37 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

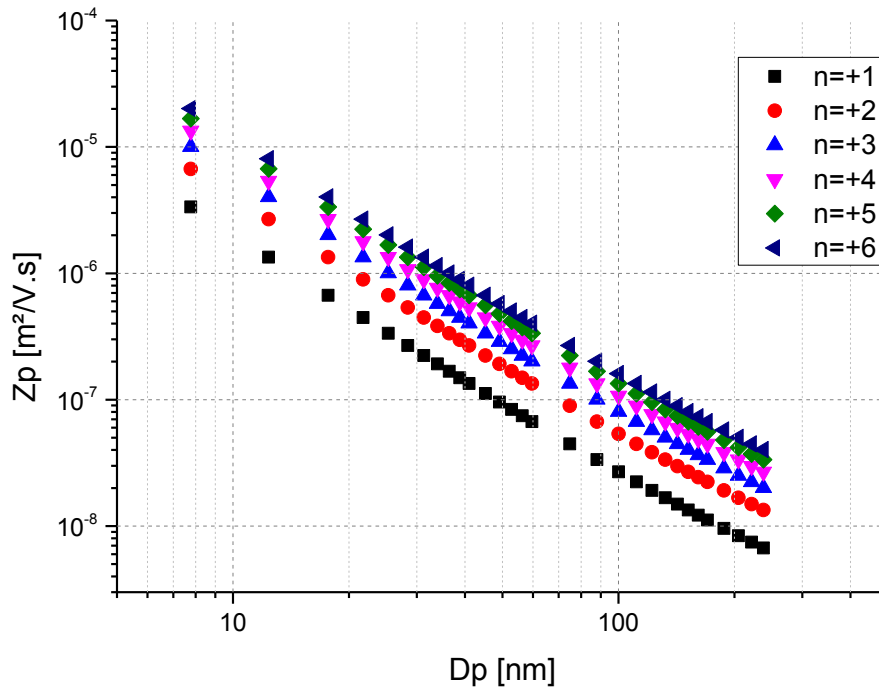


Figura 4.4 - Mobilidade elétrica das partículas em função do diâmetro para diferentes cargas.

Para a construção da Figura 4.5, usou-se o modelo proposto por WIEDENSOHLER (1988) e os seguintes coeficientes da Equação de Wiedensohler foram usados quando $n = -2, -1, 0, +1, +2$:

Tabela 4.2 - Coeficientes da Equação de Wiedensohler (1988).

a_i (N)	$n = -2$	$n = -1$	$n = 0$	$n = 1$	$n = 2$
a_0	-26,3328	-2,3197	-0,0003	-2,3484	-44,4756
a_1	35,9044	0,6175	-0,1014	0,6044	79,3772
a_2	-21,4608	0,6201	0,3073	0,4800	-62,8900
a_3	7,0867	-0,1105	-0,3372	0,0013	26,4492
a_4	-1,3088	-0,1260	0,1023	-0,1553	-5,7480
a_5	0,1051	0,0297	-0,0105	0,0320	0,5049

Para três ou mais cargas, utilizou-se a Equação (2.15) com os seguintes parâmetros: $e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ farad/m}$; $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$; $T = 298,15 \text{ K}$; $Z_{i+}/Z_{i-} = 0,875$.

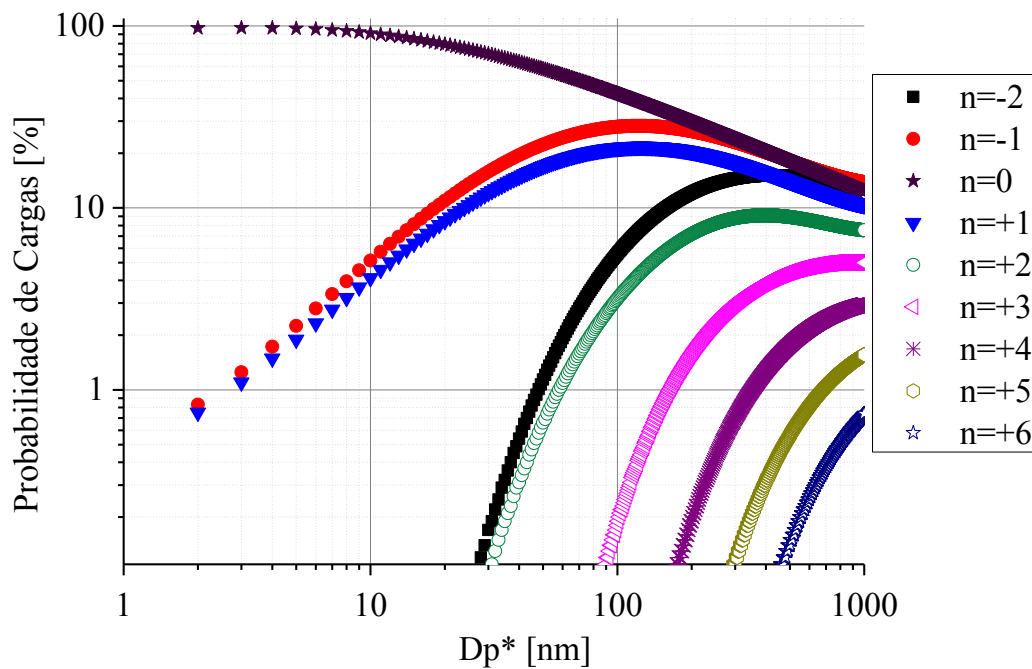


Figura 4.5 - Distribuição de probabilidades de cargas em função do diâmetro das partículas.

Na Figura 4.5, apresenta-se a faixa de carregamento adotada no presente estudo. Lembrando que se trabalhou com partículas de diâmetro entre 6,9 nm e aproximadamente 128,5 nm (tensão entre 10 e 4000 V); assim, é possível notar pela análise da Figura 4.5 que as partículas mais representativas (aquelas que possuem uma probabilidade de carga maior que 20%) são aquelas que apresentam $n = -1, 0$ e $+1$.

4.3 Análise do Balanço de Distribuição de Cargas

Pela representação da Figura 4.6 e pelo já visto até o momento, sabe-se que o ar limpo entra rente as paredes do eletrodo central (representado pelas setas) e exerce o arraste do aerossol polidisperso. A classificação das nanopartículas por mobilidade elétrica está representada da seguinte forma:

- ✓ As esferas azuis correspondem às nanopartículas com cargas positivas, sendo que as partículas com diâmetro menor que D_p^* são atraídas para o eletrodo central e, as partículas maiores saem na corrente de excesso. Já as partículas com diâmetro igual a D_p^* são recolhidas no aerossol monodisperso;

- ✓ As verdes representam as nanopartículas neutras, estas partículas saem na vazão de excesso;
- ✓ As esferas pretas equivalem às partículas com cargas negativas, sendo repelidas pelo eletrodo central, ficando na parede do cilindro externo. Isto se deve ao fato de ser aplicada uma tensão negativa no eletrodo central.

Pelo balanço de distribuição de cargas de Wiedensohler (1988) mostrado anteriormente, foi possível propor um balanço de mobilidade para o cálculo teórico da concentração de nanopartículas nos aerossóis de entrada, monodisperso e de excesso. Este balanço proposto será explicado na sequência.

A Figura 4.7 apresenta o perfil gráfico esperado da concentração de partículas no aerossol monodisperso e de excesso, utilizando-se o balanço de mobilidade de cargas.

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

Vale salientar que cada ponto mostrado na Figura 4.7 (a) representa um aerossol monodisperso. Para encontrá-lo, aplica-se uma tensão no eletrodo central e para essa tensão tem-se, como função, um determinado D_p . Assim, aumentando-se a tensão aplicada, altera-se o diâmetro de partícula sendo coletada no aerossol monodisperso. Quanto maior a tensão no eletrodo central, maior será o diâmetro de partícula saindo no aerossol monodisperso.

Na Figura 4.7 (b), cada ponto mostra a concentração de nanopartículas que apresentam diâmetro maior que o D_p das partículas coletadas no aerossol monodisperso, além das partículas neutras, também presentes no aerossol de excesso. Assim, para maiores tensões aplicadas no Nano-DMA, menor será a concentração de nanopartículas saindo no aerossol de excesso, isso se deve ao fato de que mais partículas foram atraídas pelo eletrodo central, devido a sua maior mobilidade elétrica.

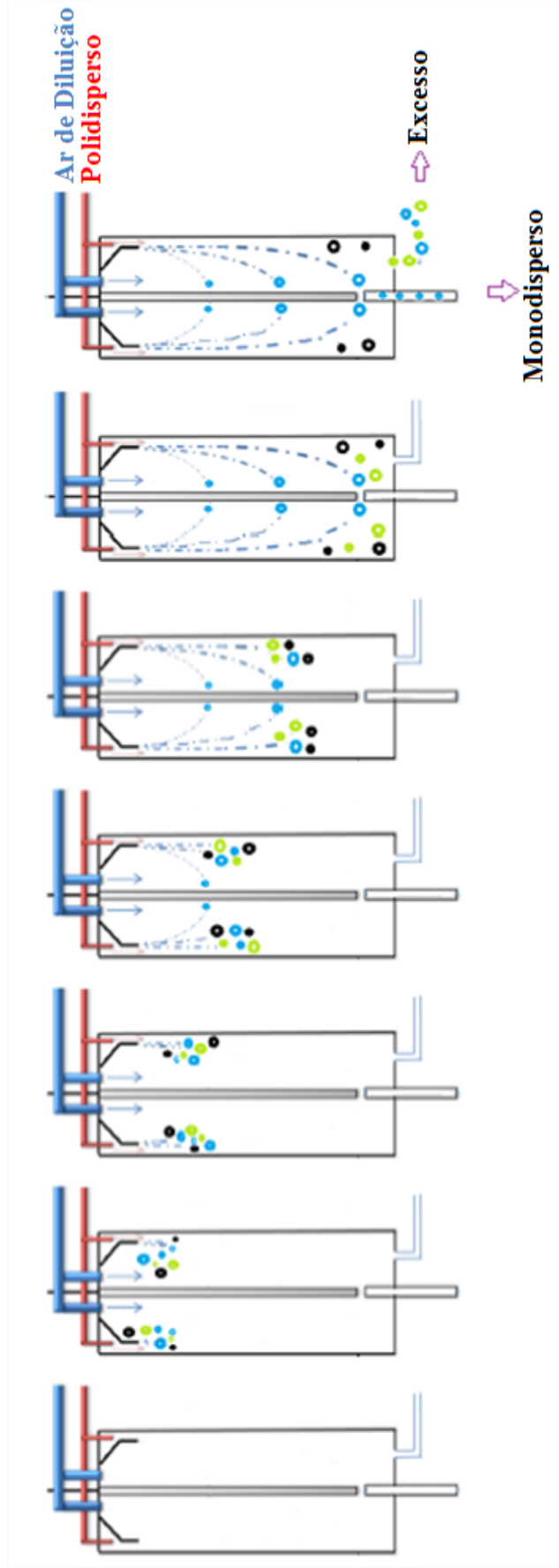


Figura 4.6 – Representação da classificação de nanopartículas por mobilidade elétrica.

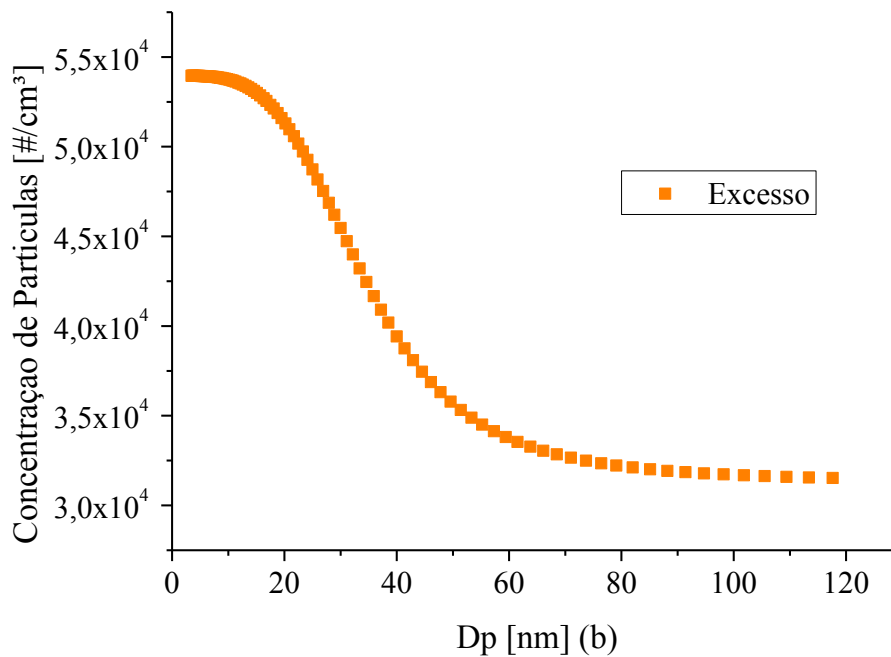
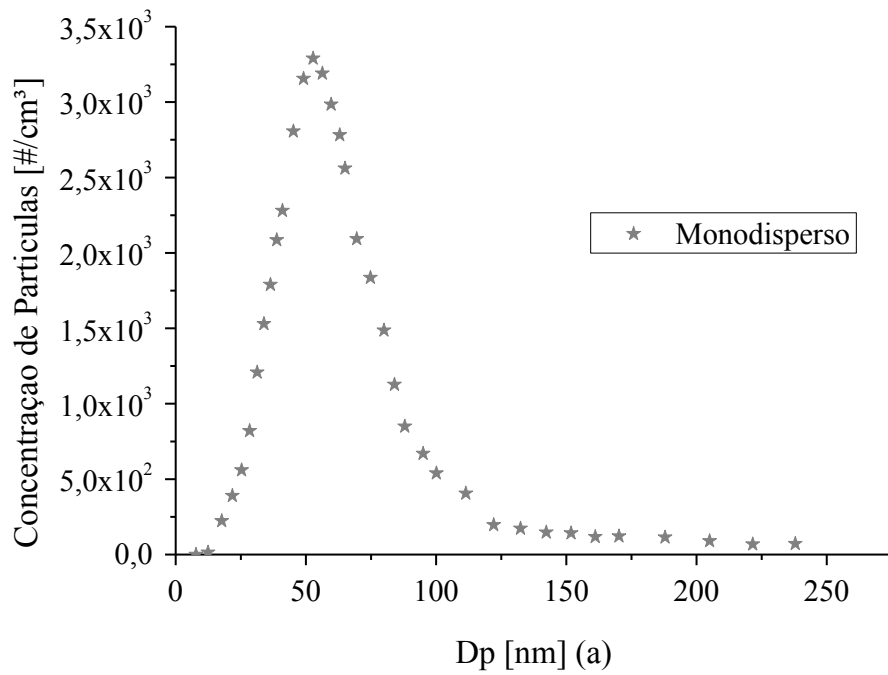


Figura 4.7 – Concentração de Partículas encontrada pela Distribuição de Cargas proposta para: (a) o Aerossol Monodisperso e (b) Vazão de Excesso.

Analisando a Figura 4.7 (a), nota-se que a curva de aerossol monodisperso apresenta um pico em certo D_p , o que significa que neste diâmetro, há uma maior quantidade de nanopartículas no Nano-DMA.

Na curva de excesso, Figura 4.7 (b), tem-se um declínio da concentração de partículas pelo D_p , ou seja, quanto maior o diâmetro da partícula, menor a quantidade de partículas desse diâmetro presente na vazão de excesso, ficando constante a partir de 100 nm aproximadamente.

A partir dessa análise, foi possível estudar a concentração de partículas na corrente de entrada do Nano-DMA, através dos resultados obtidos com a corrente monodispersa que saía deste equipamento. Assim, utilizando a distribuição de cargas, concluiu-se que para determinar o número de partículas entrando no Nano-DMA para cada diâmetro (D_p) era necessário dividir a concentração de partículas presentes no aerossol monodisperso pela porcentagem de partículas de carga +1. Sendo, com isso, possível prever o comportamento do aerossol de entrada do Nano-DMA, como mostrado na Figura 4.8. Nota-se que a tendência da curva de entrada é similar com a de saída monodispersa (mostrada na Figura 4.7 (a)), porém há na entrada uma concentração maior de partículas para cada diâmetro. A partir do exposto, foi possível comparar os resultados obtidos para o Aerossol de Entrada no Nano-DMA com os valores de entrada de partículas por D_p no SMPS.

Cada ponto mostrado na Figura 4.8 representa a concentração de partículas para determinado diâmetro, sendo este função da tensão. Como mencionado anteriormente, não é possível quantificar, experimentalmente, a concentração de partículas entrando no Nano-DMA em função do diâmetro, por isso usou-se a distribuição de cargas e a concentração de partículas no aerossol monodisperso para determinar o número de partículas de determinado diâmetro entrando no equipamento.

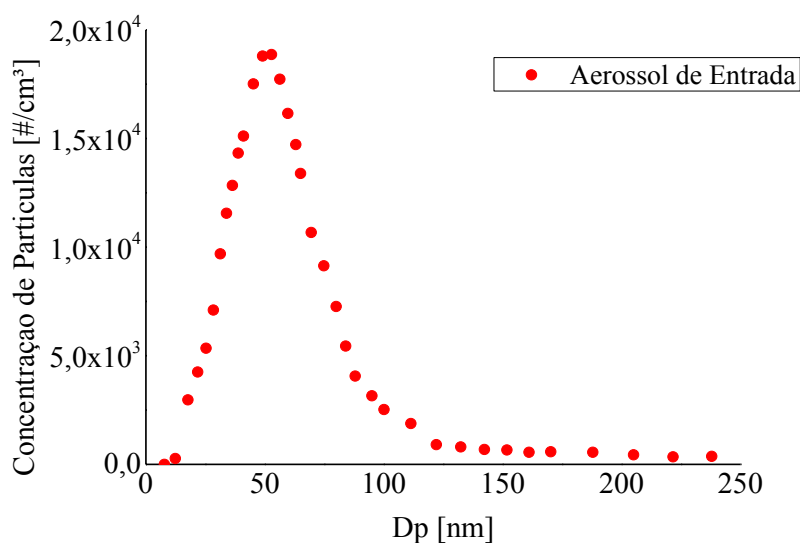


Figura 4.8 – Concentração de Partículas encontrada pela Distribuição de Cargas proposta para o Aerossol.

4.4 Medição da Espessura da Fenda de Classificação do Nano-DMA

Após as medições da espessura da fenda de classificação, como descrito no item 3.2.1, encontrou-se um valor médio igual a 0,71 mm.

Na Tabela 4.3 são mostrados os valores encontrados em 3 medições realizadas para se descobrir a espessura da fenda de classificação do Nano-DMA.

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

Medição	Espessura (mm)
1	0,70
2	0,73
3	0,71

4.5 Resultados dos Testes Preliminares

Com o Nano-DMA já construído, foi necessário colocá-lo em funcionamento e testar as melhores condições de uso, para isto foram realizados testes experimentais que garantissem a geração de um aerossol monodisperso, baseado no balanço de distribuição de cargas proposto.

Como observado na sequência, os testes preliminares que foram realizados, mostraram o correto funcionamento do equipamento, sendo necessários alguns ajustes, como já mencionado, para melhorar a veracidade dos dados do aerossol de excesso. Assim, o Nano-DMA passou a classificar as nanopartículas de acordo com o esperado. Vale ressaltar, que para todos os testes, em todas as concentrações, realizou-se tréplicas dos experimentos.

Nas Figuras 4.9 a 4.11, observa-se o comportamento das vazões de saída (aerossóis: monodisperso e excesso) para as três concentrações de NaCl utilizadas. Como exposto, para todas as concentrações, encontrou-se a curva esperada de acordo com o modelo proposto, ou seja, para determinado D_p (em uma dada tensão aplicada) tem-se um pico de concentração de partículas monodispersas. Observou-se que a concentração de partículas no aerossol de excesso seguia a proposta do balanço de cargas, ou seja, havia um maior número de partículas saindo na corrente de excesso para diâmetros de partículas menores (ou seja, para uma tensão menor aplicada ao eletrodo central). À medida que a tensão aplicada era aumentada, a

quantidade de partículas presentes no aerossol de excesso reduzía-se até um valor constante. Isso se deve ao fato de uma maior quantidade de partículas ficarem retidas no eletrodo central.

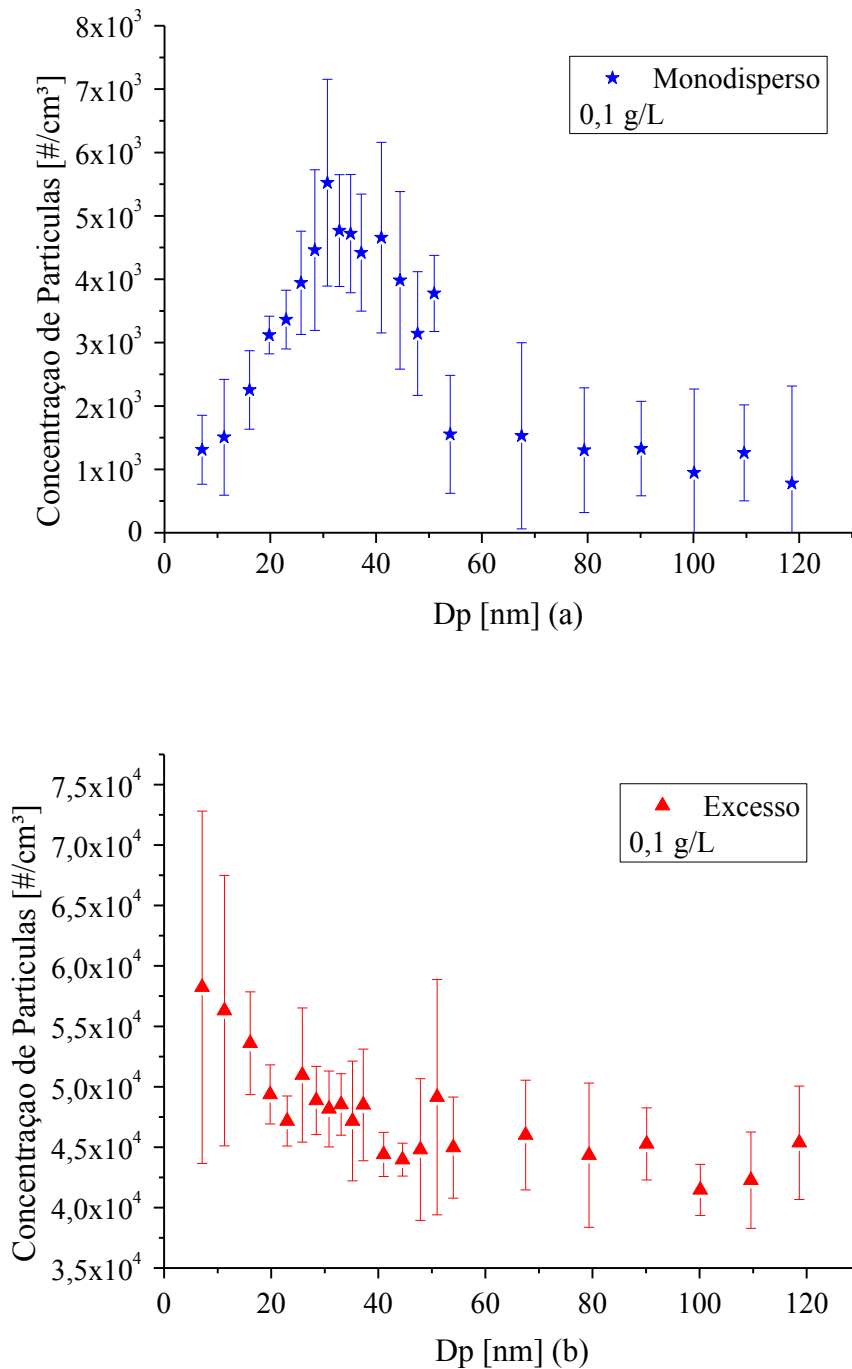


Figura 4.9 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 0,1 g/L.

Para a concentração de 0,1 g/L de NaCl, observa-se, pela Figura 4.9 (a), que o pico de concentração de partículas encontra-se próximo ao $D_p = 30$ nm, na concentração de aproximadamente $5,5 \cdot 10^3$ $\#/cm^3$.

Fazendo a mesma análise para a Figura 4.10 (a), tem-se $D_p = 35$ nm com concentração de $2,5 \cdot 10^4 \text{ \#/cm}^3$. Isso mostra que aumentando a concentração de sal, aumenta-se a quantidade de partículas geradas, além do pico monodisperso ser deslocado para a direita, ou seja, um maior diâmetro de partícula apresenta maior concentração.

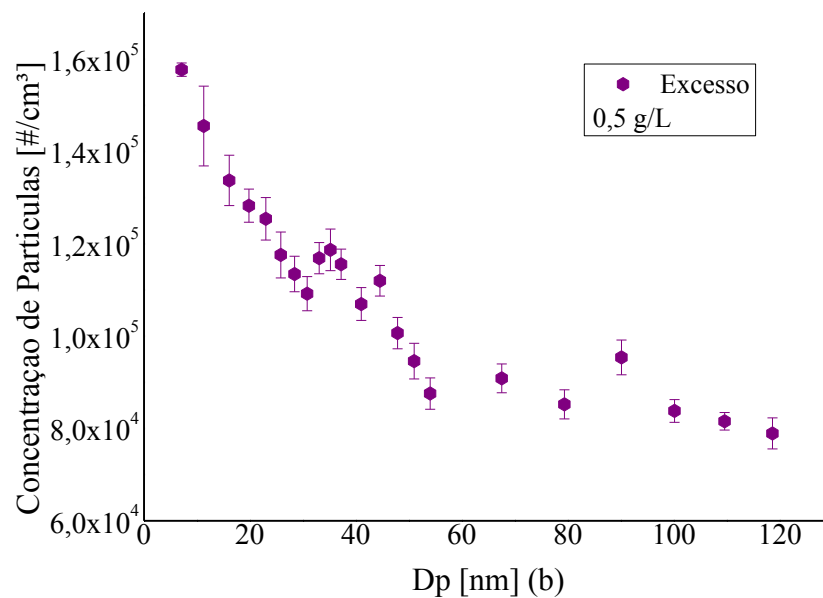
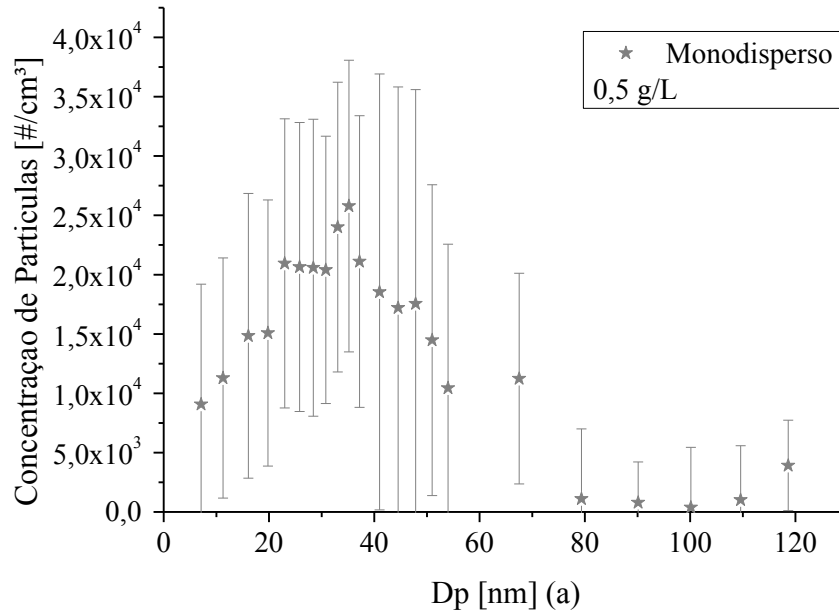


Figura 4.10 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 0,5 g/L.

Analisando o aerossol monodisperso para a concentração de 1,0 g/L de NaCl, observa-se uma maior concentração de partículas em comparação às concentrações analisadas anteriormente. O pico de concentração, aqui, ocorreu em D_p próximo a 50 nm, com uma concentração de $7,0 \cdot 10^4 \text{ \#/cm}^3$.

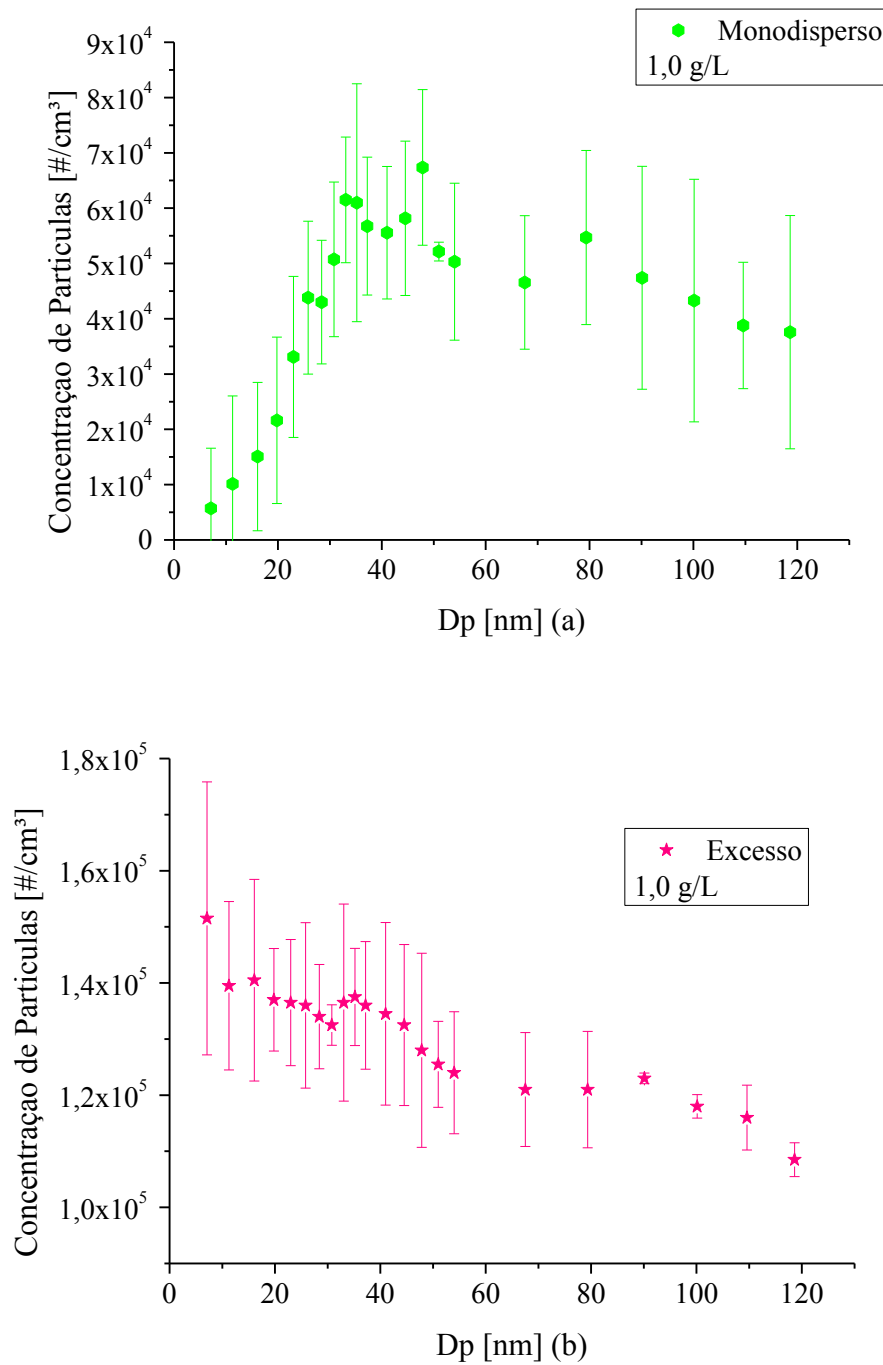


Figura 4.11 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 1,0 g/L.

Na Figura 4.12, estão representadas as três curvas monodispersas sobrepostas. Conforme será citado adiante, se a concentração da solução salina aumenta, os picos de distribuição de tamanho de partículas se tornam mais altos (em virtude da maior concentração de nanopartículas no aerossol) e mais deslocados para a direita. Isto também pode ser atribuído ao fato de soluções mais concentradas gerarem partículas no aerossol de maior diâmetro.

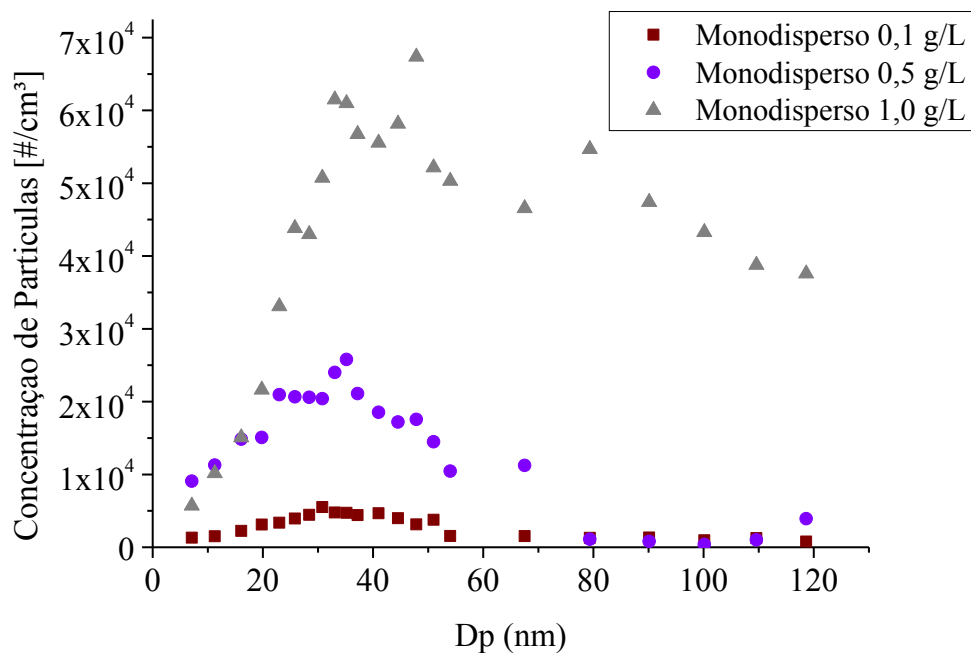


Figura 4.12 - Curva do Aerossol Monodisperso para as 3 diferentes concentrações de NaCl usadas nos testes preliminares.

Pela análise das Figuras 4.10 (b) e 4.11 (b), nota-se que a concentração do aerossol de excesso está na ordem de 10^5 $\#/\text{cm}^3$, o que leva a crer que a concentração de nanopartículas saindo no excesso é maior do que o contador de partículas consegue analisar, gerando um desvio quando comparado com os resultados teóricos, assim como observado por CAMARGO (2015). Por isto, foi proposta uma alteração na unidade experimental, a fim de sanar este erro.

Então, foi adicionada uma corrente de ar puro à corrente de entrada do Nano-DMA para reduzir a concentração de partículas por cm^3 , com o intuito de melhorar a veracidade dos resultados obtidos no contador de partículas para a corrente de excesso.

Nas Figuras 4.13 a 4.17, são mostrados os resultados obtidos para as concentrações de 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 g/L NaCl. Nestes novos testes preliminares, usou-se concentrações maiores de NaCl para justamente verificar o desempenho do contador de partículas, quando houvesse uma maior concentração de nanopartículas saindo no aerossol de excesso.

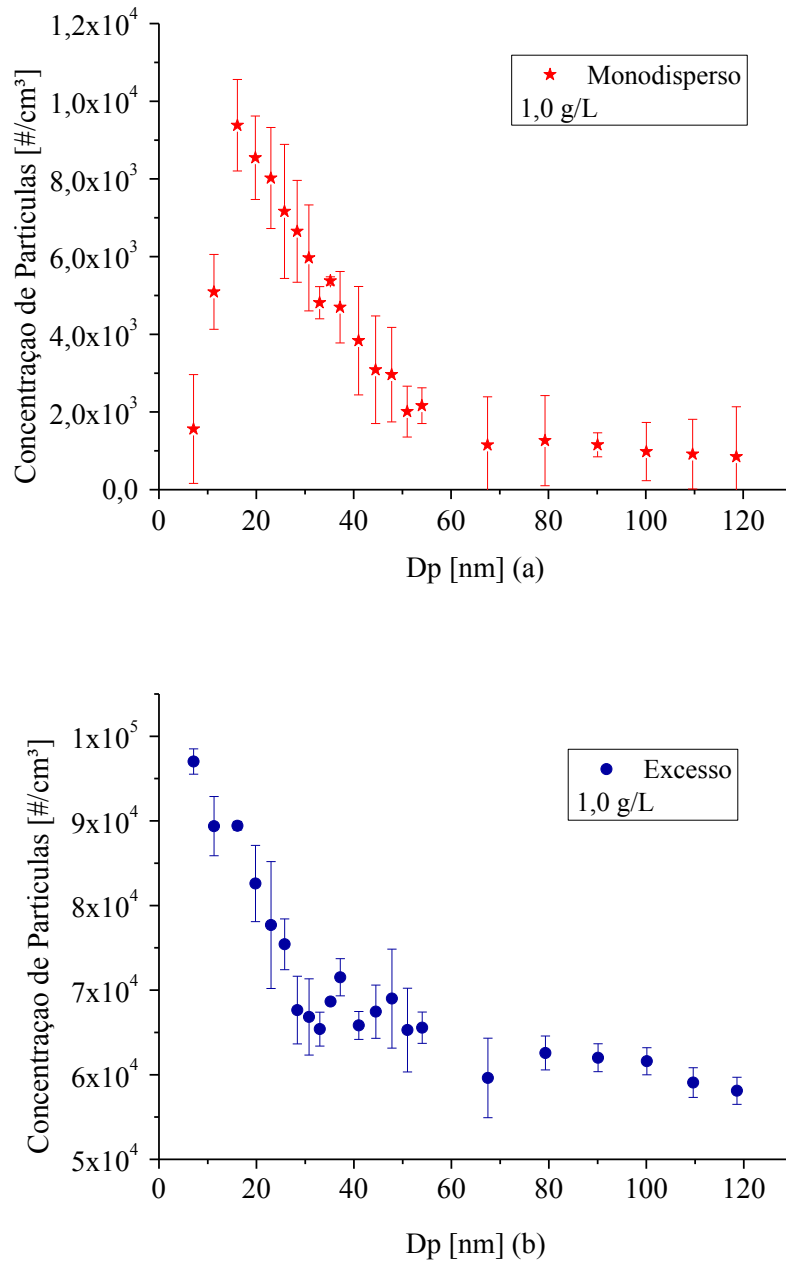


Figura 4.13 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 1,0 g/L.

Comparando os resultados obtidos anteriormente com os apresentados nas Figuras 4.13 a 4.17, percebe-se que ouve uma redução na concentração de partículas. Assim, pode-se prever que os resultados para corrente de excesso estão mais próximos da realidade, para

todas as concentrações testadas, com exceção da de 2,5 e 3,0 g/L de NaCl. Ou seja, o problema da limitação do contador de partículas (1.10^5 \#/cm^3) foi resolvido. Por este fato, os próximos testes serão realizados para concentrações menores que 2,0 g/L.

Analisando a Figura 4.13 (a), tem-se que para o diâmetro de 20 nm, obteve-se a maior concentração de aerossol monodisperso, ficando em torno de $9,0.10^3 \text{ \#/cm}^3$. A Figura 4.13 (b) fornece a distribuição de partículas no aerossol de excesso, em que para menores tensões aplicadas no eletrodo central, e conseqüentemente, para menores diâmetros, há uma concentração maior de partículas presentes no excesso. Isso se deve, porque poucas partículas ficam retidas no eletrodo central, ou seja, uma pequena concentração de partículas possui D_p inferior ao diâmetro de partícula que está sendo coletado na fenda de classificação.

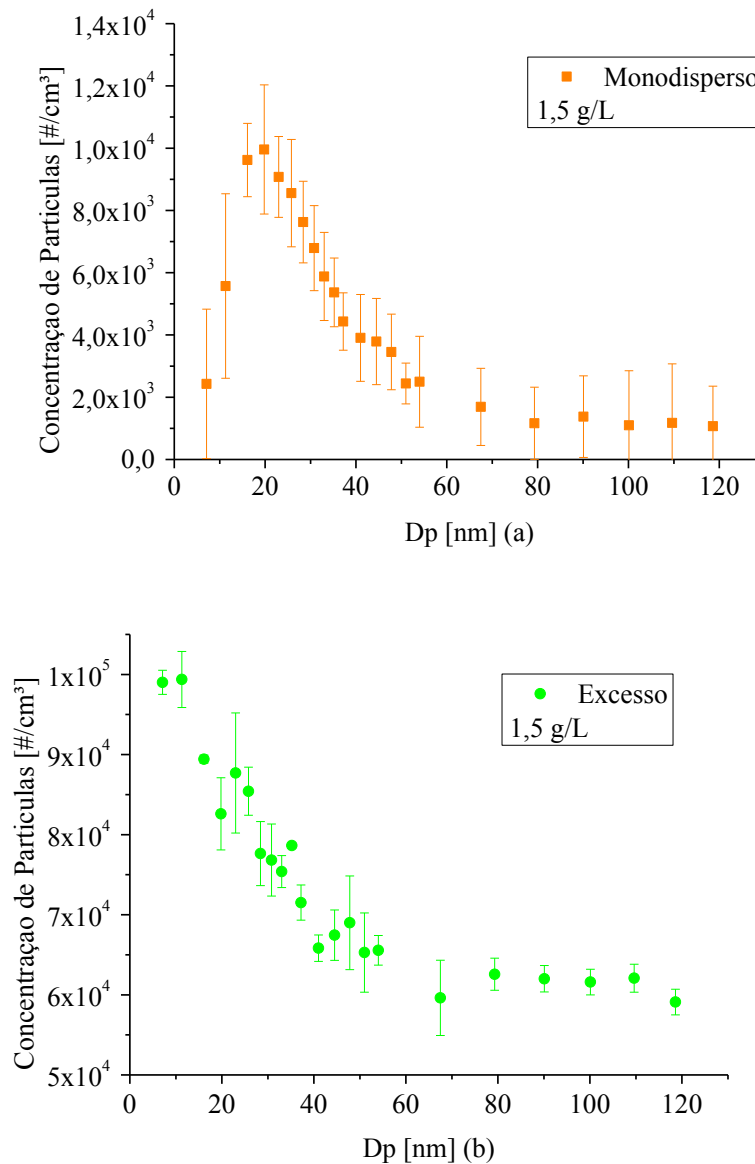


Figura 4.14 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 1,5 g/L.

Observando a Figura 4.14 (a), nota-se um aumento da concentração de partículas presentes no aerossol monodisperso, se este for comparado aos valores mostrados na Figura 4.13 (a). O mesmo fato ocorre na Figura 4.14 (b), sendo que para o menor diâmetro de partículas coletado, tem-se uma concentração de $1,0 \cdot 10^5 \text{ \#/cm}^3$. Na Figura 4.13 (b), este valor era de $9,6 \cdot 10^4 \text{ \#/cm}^3$, ou seja, quanto menor a concentração salina utilizada, menor os valores de concentração de partículas encontrados para os aerossóis de excesso e monodisperso.

Essas mesmas características podem ser observadas nas Figuras 4.15 a 4.17, para concentrações maiores de NaCl. Para a concentração de NaCl de 3,0 g/L, teve-se a maior concentração de saída no aerossol de excesso, como era esperado. Essa concentração chegou a mais de $1,5 \cdot 10^5 \text{ \#/cm}^3$.

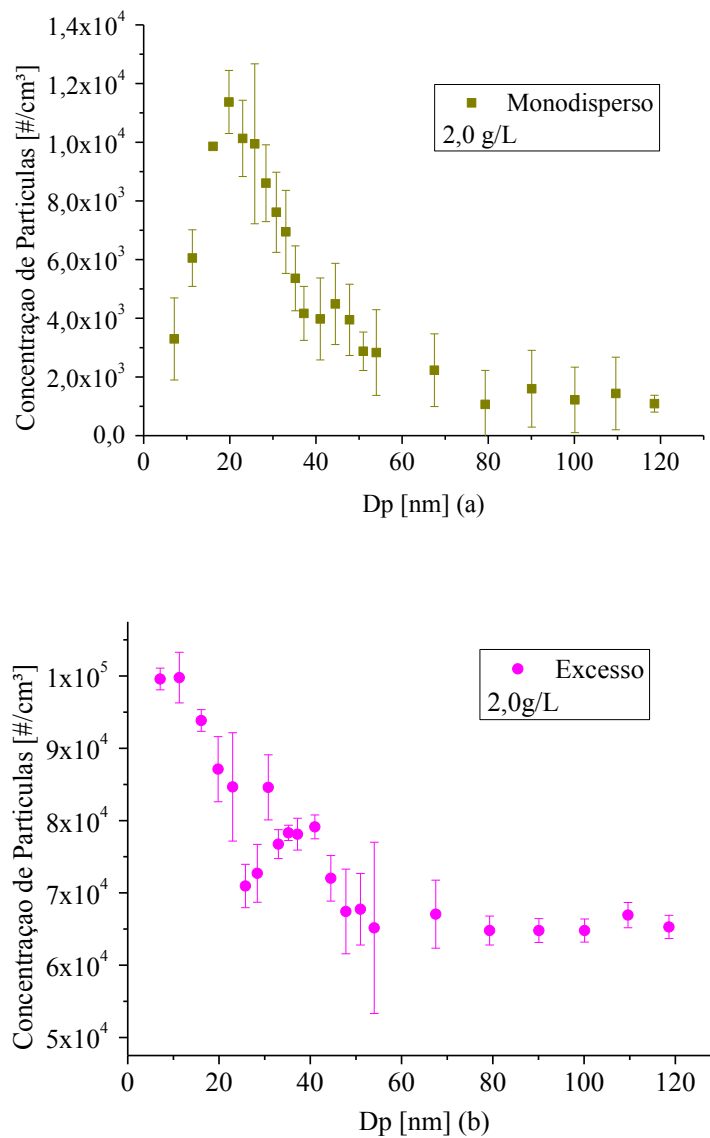


Figura 4.15 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 2,0 g/L.

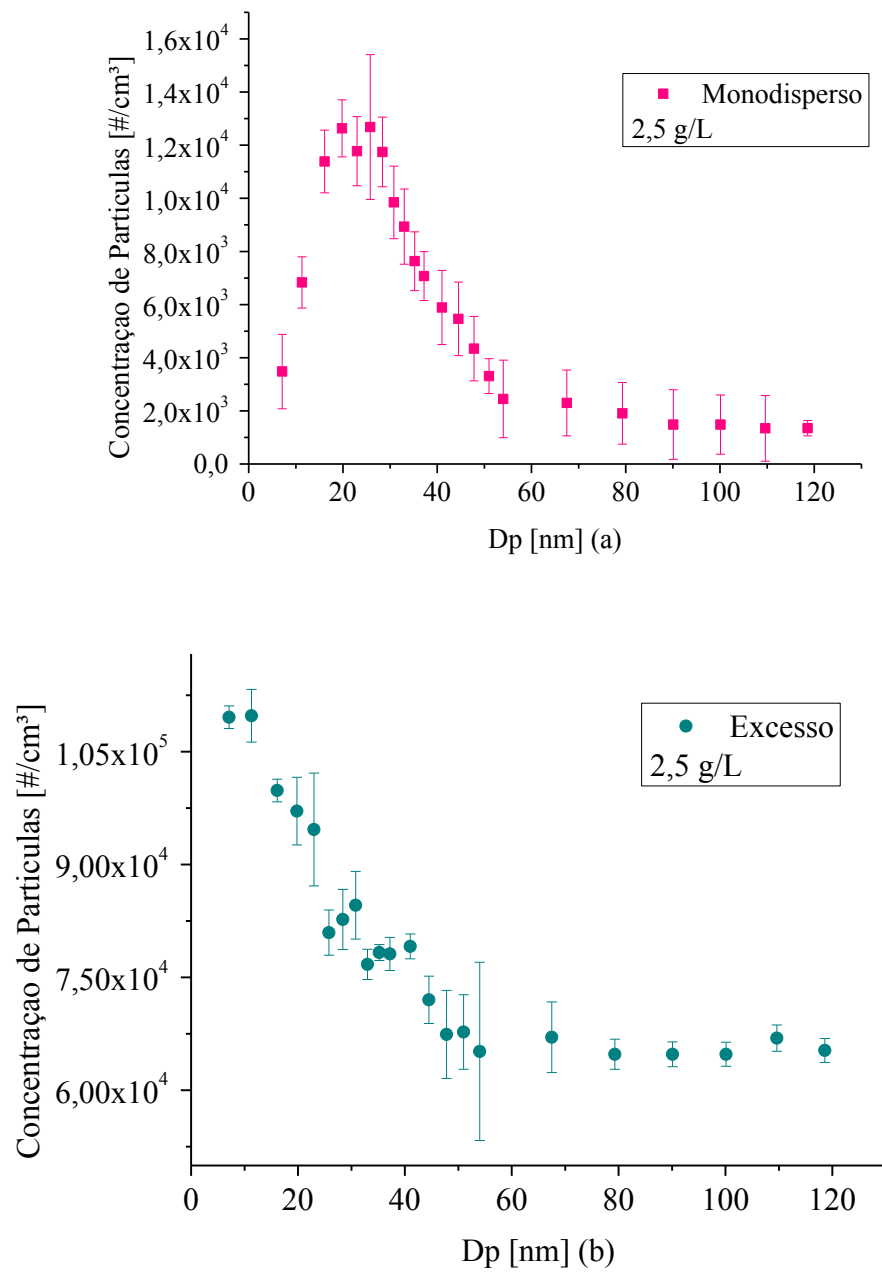


Figura 4.16 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerosol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 2,5 g/L.

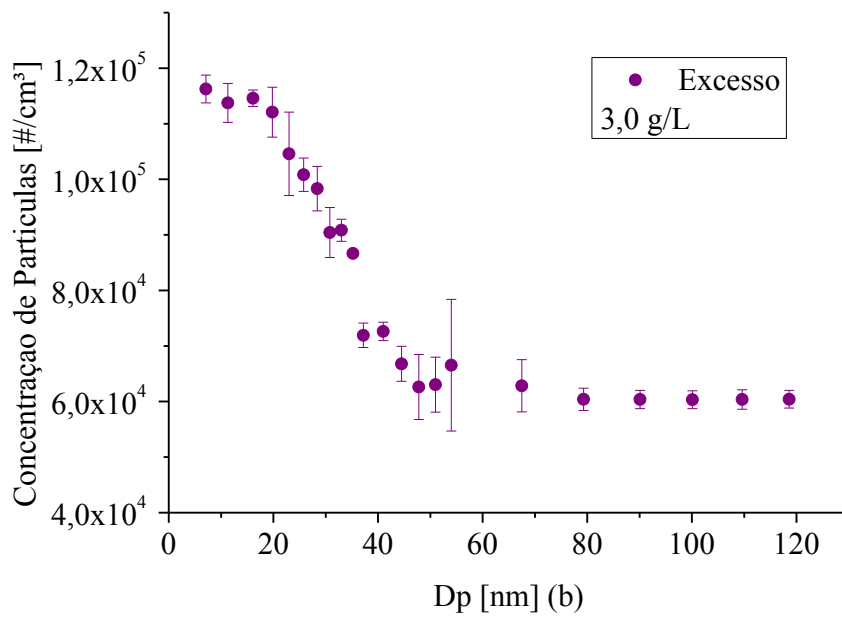
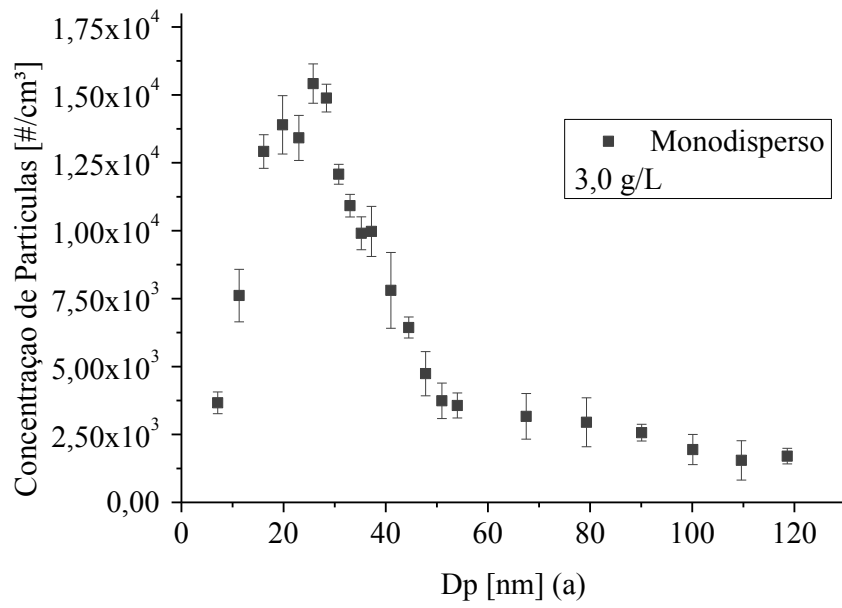


Figura 4.17 - Comportamento das Concentrações de (a) Aerossol Monodisperso e de (b) Excesso para a concentração de NaCl 3,0 g/L.

A Figura 4.18 representa a sobreposição das curvas monodispersas para as 5 concentrações utilizadas. Observa-se a tendência esperada: maior concentração de partículas para a maior concentração de sal utilizado (3,0 g/L). E com o aumento da concentração salina, a curva apresenta-se mais deslocada para a direita, isso deve ser atribuído ao fato de soluções mais concentradas gerarem partículas no aerossol de maior diâmetro.

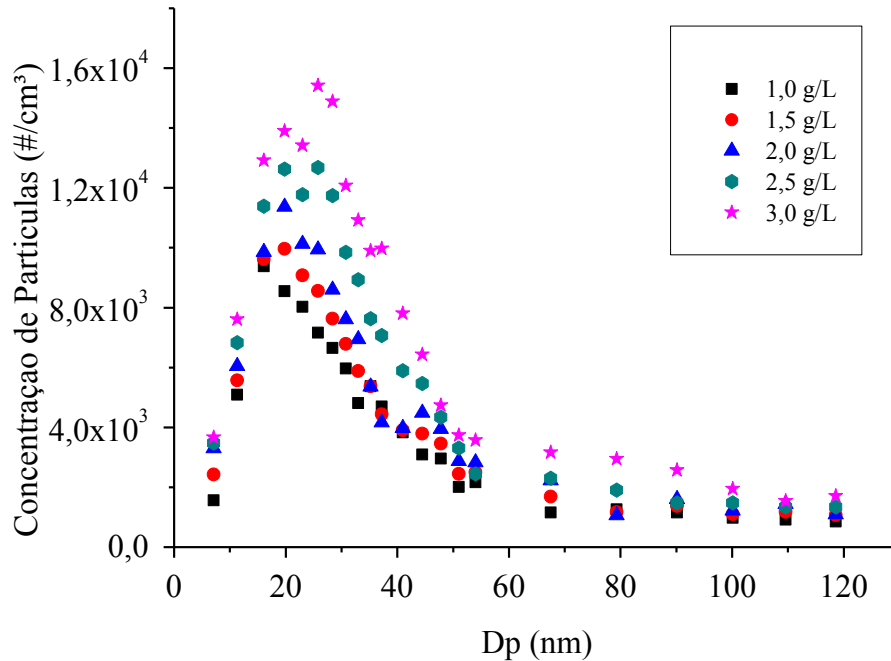


Figura 4.18 - Curva do Aerossol Monodisperso para as 5 diferentes concentrações de NaCl usadas nos novos testes preliminares.

4.6 Estudo da concentração de nanopartículas geradas em função da concentração salina usada

Para analisar a variação da concentração de nanopartículas no aerossol de entrada do Nano-DMA em função da concentração da solução salina estudada, realizou-se este teste no qual foram anotadas as concentrações de partículas saindo do atomizador, para todas as concentrações de NaCl usadas nessa tese. Fez-se uma média desses valores e obteve-se a Figura 4.19 em que ilustra a relação de dependência esperada, sendo que a concentração de nanopartículas no aerossol formado aumenta conforme aumenta-se a concentração de NaCl na solução utilizada no atomizador. Assim, para uma solução salina de 0,01 g/L forma-se

$1,45 \cdot 10^5$ partículas por cm^3 , enquanto que para uma concentração de $3,0 \text{ g/L}$, tem-se na entrada $2,65 \cdot 10^5 \text{ \#/cm}^3$.

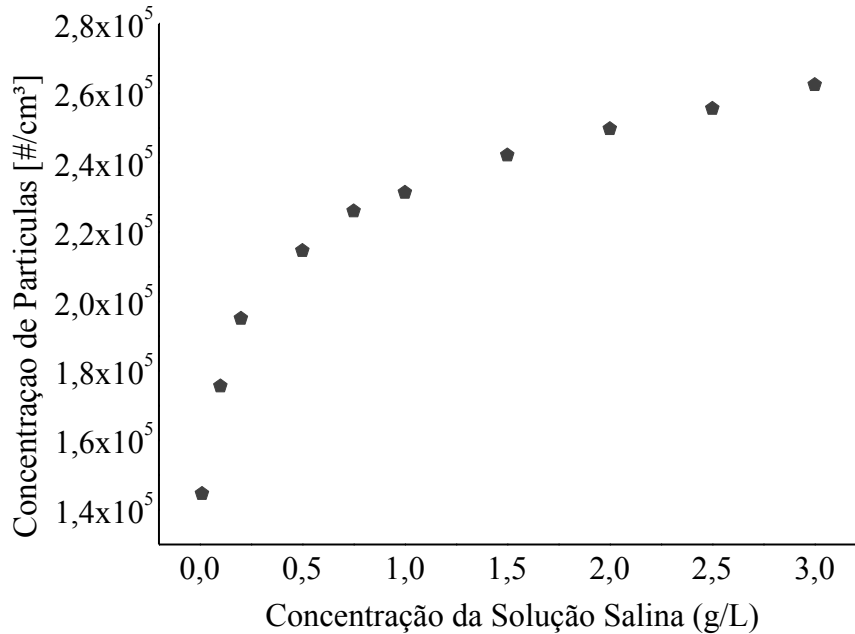


Figura 4.19 - Concentração de partículas no aerossol polidisperso em função da concentração de sal na solução do atomizador.

4.7 Análise dos resultados obtidos no SMPS (DEQ/UFSCar) e no Nano-DMA (FEQUI/UFU)

A fim de se analisar os resultados obtidos no Nano-DMA projetado e construído na FEQUI/UFU, foi necessário a obtenção da concentração de nanopartículas para cada diâmetro de partícula presente no aerossol de entrada. Através do equipamento SMPS (DEQ/UFSCar) foi possível obter este dado para comparação e os resultados serão mostrados na sequência.

4.7.1 Análise dos resultados do SMPS

Segundo o manual do SMPS da TSI, a Distribuição LogNormal, geralmente, é o melhor ajuste para analisar a concentração de aerossóis pelo diâmetro das partículas. Assim, esse ajuste será usado para a análise estatística das distribuições de tamanho de aerossol. Essa análise é importante para conhecimento da distribuição de partículas de entrada da solução

preparada na FEQUI/UFU, podendo ser utilizado para testes e cálculos de balanço de massa.

a) Aerossol de Entrada

Foi utilizado o *software Origin*® para ajustar uma equação aos pontos referentes à concentração de entrada encontrada no SMPS. A equação do ajuste foi obtida considerando o menor número de parâmetros e resíduo. A equação é expressa por:

$$y = y_0 + \frac{A}{\omega x \sqrt{2\pi}} \frac{\exp\left(-\ln\left(\frac{x}{x_c}\right)\right)^2}{2w^2} \quad (4.1)$$

Para as concentrações de NaCl usadas (0,01; 0,1 e 0,2 g/L) tem-se os valores de concentração de partículas em função do diâmetro obtidos pelo SMPS, bem como o ajuste LogNormal.

Na Tabela 4.4 são mostrados os valores das constantes da Equação (4.1) encontrados após o ajuste. Observa-se que os valores encontrados para o r^2 são bons e próximos a 1, o que garante que o ajuste foi bem aplicado, ou seja, pode-se dizer que a variável dependente está sendo bem estimada pela variável independente (alta variabilidade \rightarrow ~99,5%).

Tabela 4.4 - Valores das constantes da Equação (4.1) para cada concentração de NaCl utilizada (Aerossol de Entrada - SMPS).

Conc. g/L	y_0 #/cm ³	x_c nm	ω	A (#/cm ³)nm	r^2
0,01	-285,762	19,835	0,500	9,252 x10 ⁵	0,994
0,1	-383,728	23,822	0,568	1,367x10 ⁶	0,995
0,2	-191,611	25,614	0,554	2,312 x10 ⁶	0,996

Nas Figuras 4.20 a 4.22, são apresentados os resultados para as três concentrações da solução de sal utilizadas no atomizador comercial acoplado ao SMPS do DEQ/UFSCAR juntamente com o ajuste LogNormal realizado em cada uma delas. Pela análise destas figuras, observa-se que o ajuste é representativo, como mencionado anteriormente.

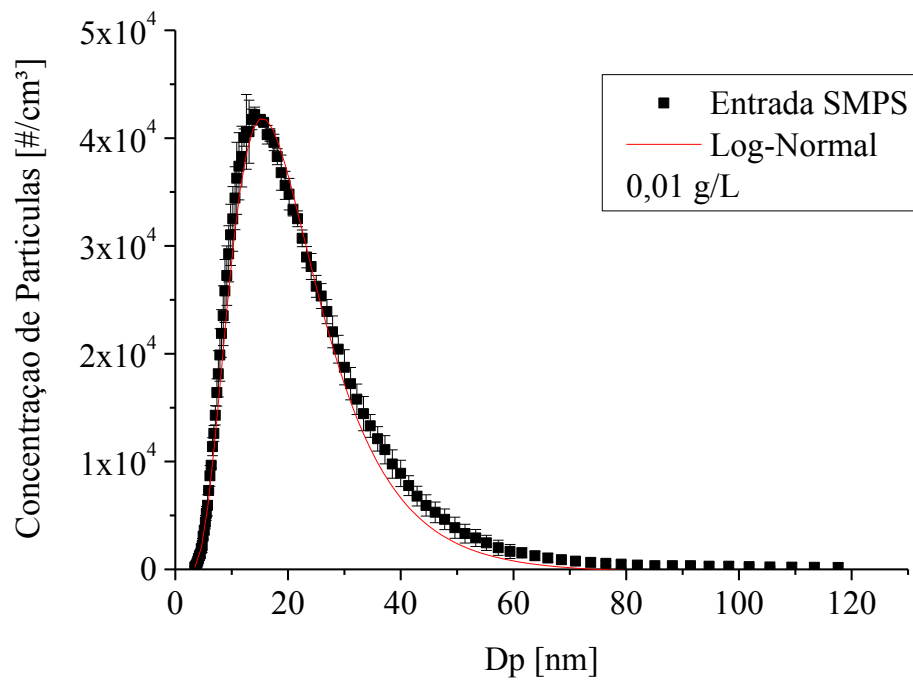


Figura 4.20 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.

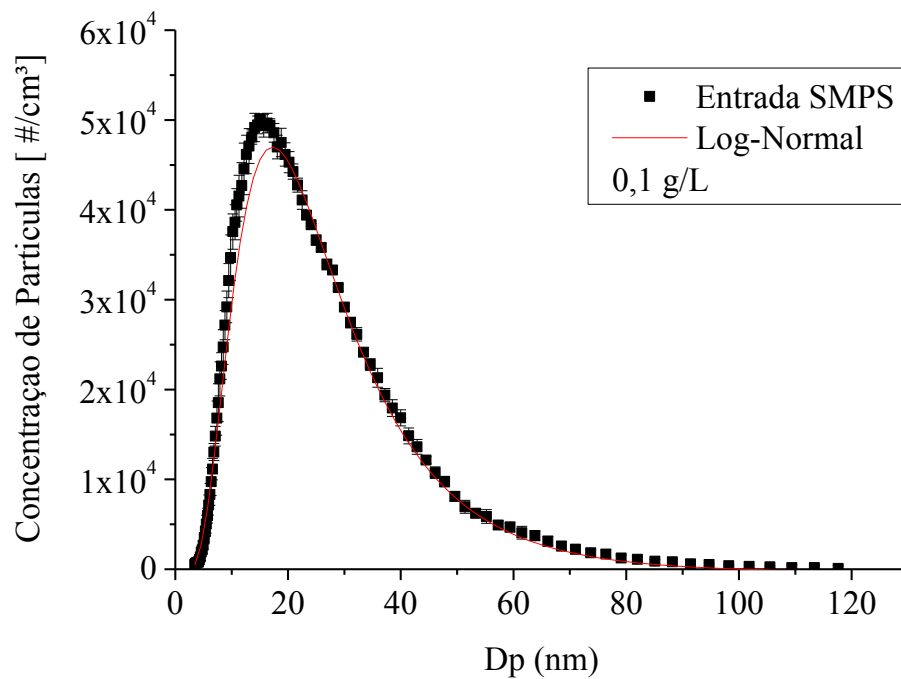


Figura 4.21 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

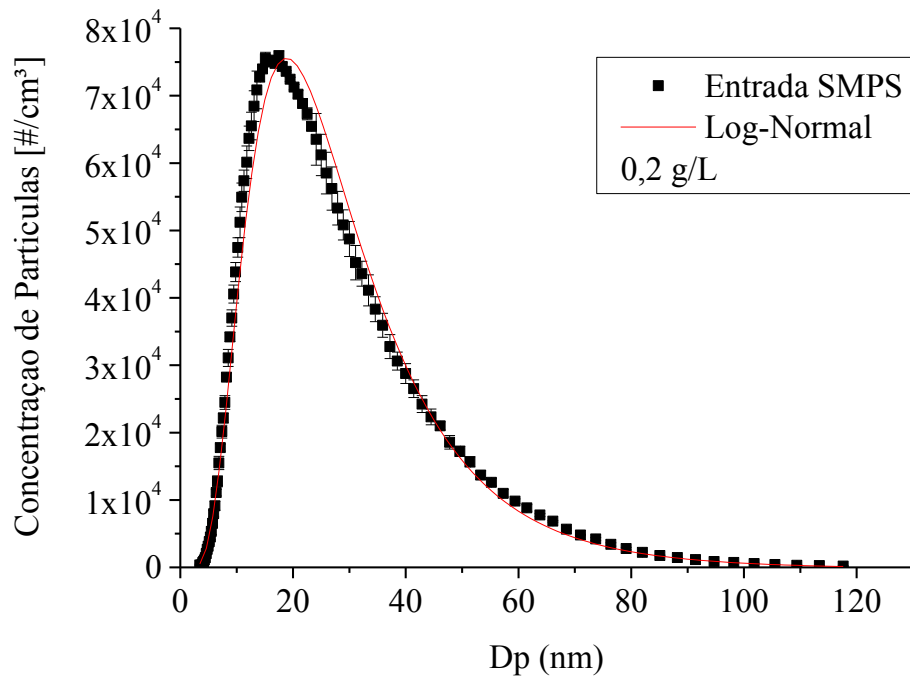


Figura 4.22 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Entrada obtidos no SMPS para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.

Na Figura 4.23, estão sobrepostas as curvas para as concentrações de entrada nas diferentes concentrações usadas. Verifica-se que quanto maior a concentração da solução a ser atomizada, maior a concentração de partículas no aerossol de entrada e maior o diâmetro das partículas formadas, evidenciado pelo deslocamento das curvas de maior concentração para a direita.

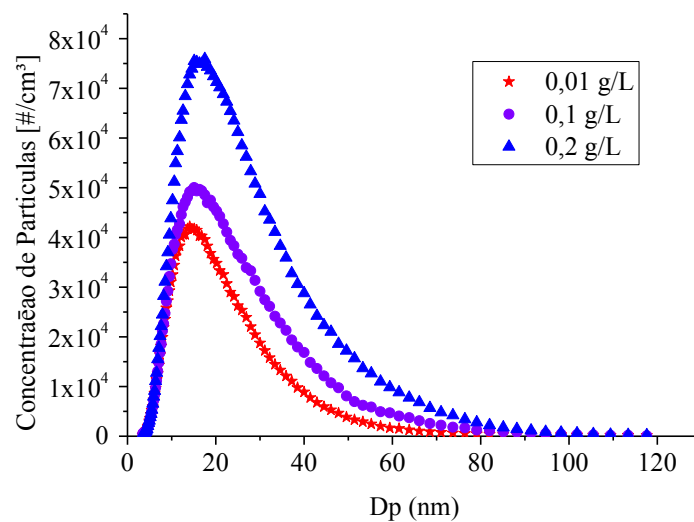


Figura 4.23 - Curva do Aerossol de Entrada para as três diferentes concentrações de NaCl utilizadas (0,01; 0,1 e 0,2 g/L).

4.7.2 Estudo do Comportamento do Nano-DMA

a) Aerossol Monodisperso (classificado)

Nesta seção, também utilizou-se a Equação (4.1) para o ajuste das curvas da corrente monodispersa do Nano-DMA, encontrada pelo software *Origin*®, considerando menor número de parâmetros e resíduo. Sendo esta equação, a representante da Distribuição LogNormal, uma distribuição flexível, intimamente relacionada com a distribuição normal. Esta distribuição é especialmente útil para a modelagem de dados que são mais ou menos simétricos ou assimétricos à direita, como no caso dos resultados dessa tese.

Na Tabela 4.5, estão os valores das constantes da Equação (4.1) encontrados após o ajuste. Observa-se que os valores encontrados para o r^2 são relativamente bons, sendo que para a concentração de 0,2 g/L, a variabilidade dos dados foi a menor, sendo de 96,8%.

Tabela 4.5 - Valores das constantes da Equação (4.1) para cada concentração de NaCl utilizada (Aerossol Monodisperso).

Conc. g/L	y_0 #/cm ³	x_c nm	ω	A (#/cm ³)nm	r^2
0,01	178,500	22,124	0,594	80479,220	0,988
0,1	240,627	21,901	0,570	105651,991	0,987
0,2	388,138	22,597	0,591	134139,054	0,968

Nas Figuras 4.24 a 4.26 são mostrados os resultados da vazão monodispersa para as três concentrações da solução de NaCl utilizadas no atomizador comercial com o Nano-DMA projetado e construído na FEQUI/UFU. Conforme já verificado, se a concentração da solução salina aumenta, os picos de distribuição de tamanho de partículas se tornam mais altos (em virtude da maior concentração de nanopartículas no aerossol). Para todas as concentrações de NaCl usadas, tem-se os valores de concentração de partículas *versus* diâmetro obtidos pelo DMA, bem como o ajuste LogNormal.

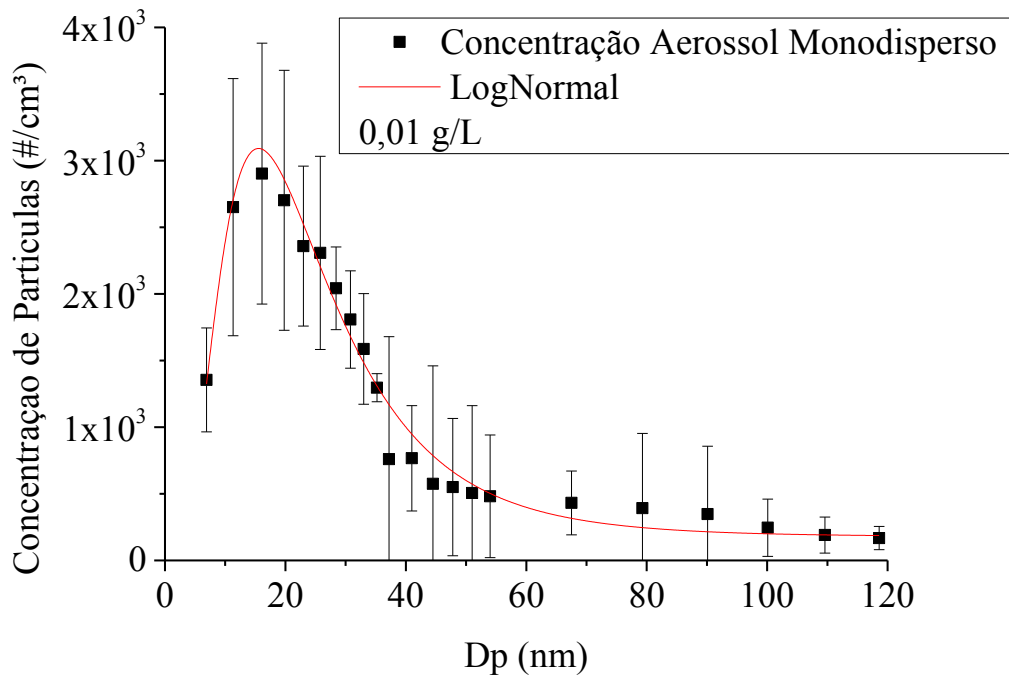


Figura 4.24 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.

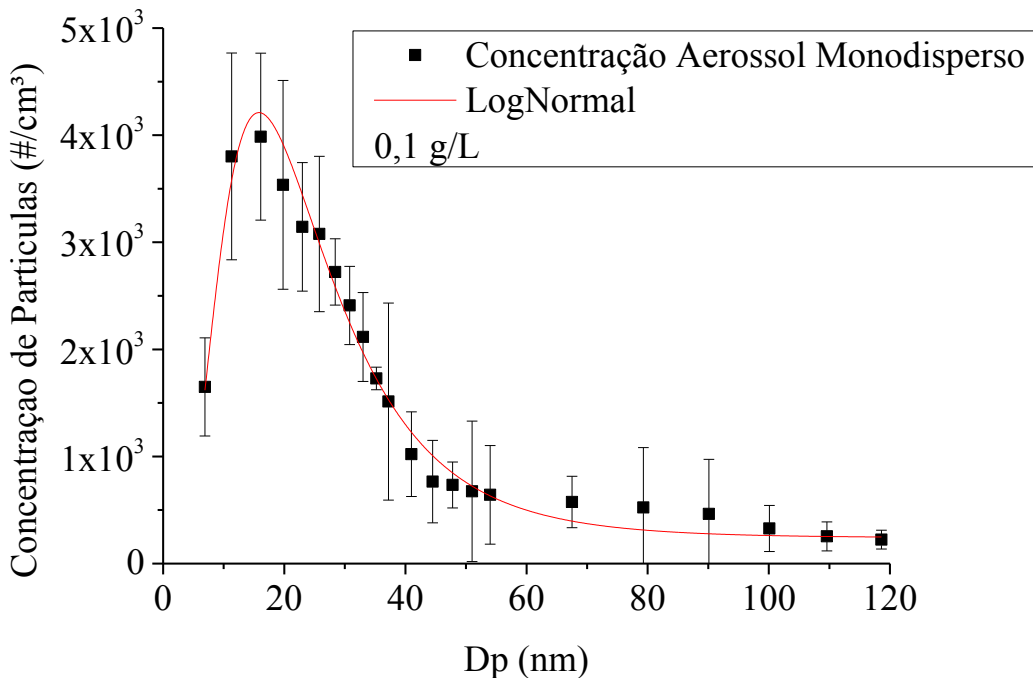


Figura 4.25 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

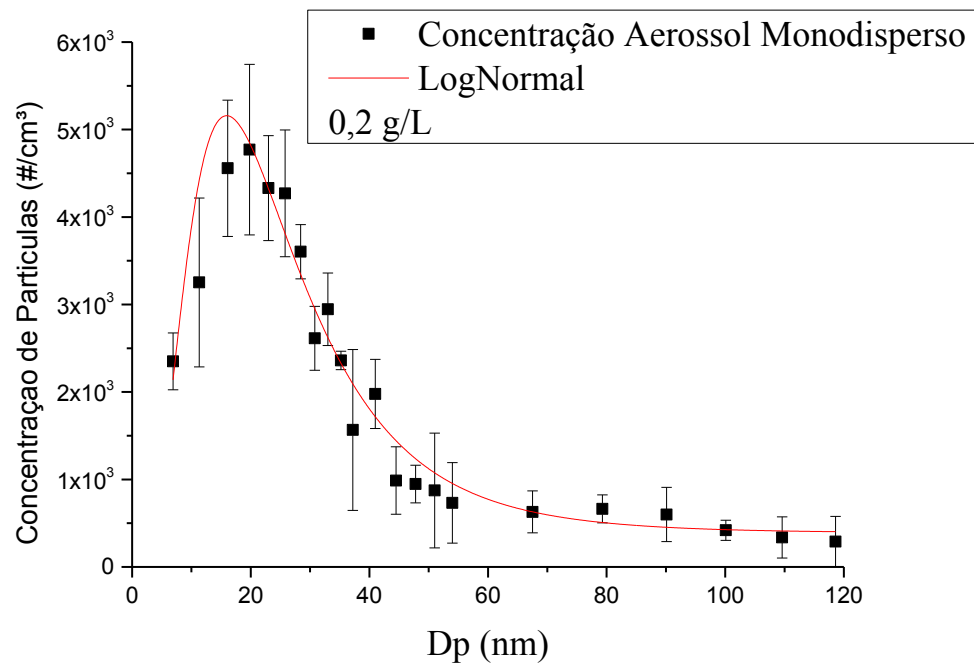


Figura 4.26 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol Monodisperso saindo do DMA para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.

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

Cada ponto representado nas Figuras 4.24 a 4.26 corresponde às réplicas dos resultados experimentais, com o respectivo desvio. As curvas representam a distribuição de vários aerossóis monodispersos obtidos para toda a faixa de tensão utilizada nesta tese.

Assim como na Figura 4.18, tem-se na Figura 4.27 a representação da sobreposição das curvas monodispersas para as três concentrações utilizadas após a substituição dos rotômetros, ou seja, utilizando a razão de 0,5/5 para as vazões. Aqui, também se observa que há uma maior concentração de partículas para a maior concentração de sal utilizado (0,2 g/L). E com o aumento da concentração salina, a curva apresenta um leve deslocamento para a direita, devido à geração de partículas no aerossol de maior diâmetro.

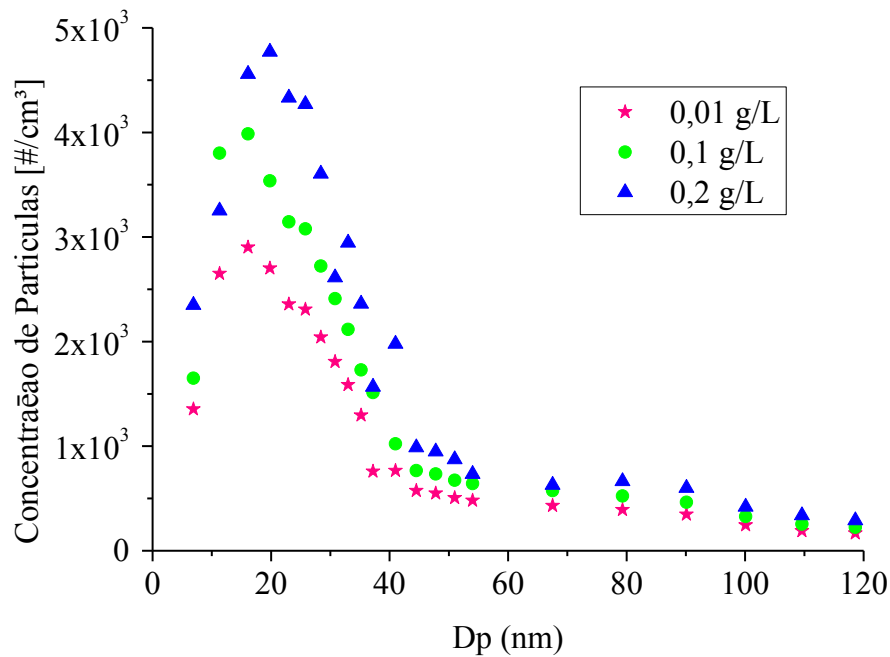


Figura 4.27 - Curva do Aerossol Monodisperso para as três diferentes concentrações de NaCl usadas.

b) Aerossol de Excesso (Não Classificado)

Para o aerossol de excesso, também foi feito um ajuste, de acordo com a Equação (4.2). O ajuste dos dados foi realizado através do *software Origin*® considerando menor número de parâmetros e resíduo. Para as mesmas concentrações de NaCl, tem-se uma equação de ajuste na forma:

$$y = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{\left(1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p\right)} \quad (4.2)$$

São apresentados na Tabela 4.6, os valores das constantes da Equação (4.2), encontrados após o ajuste. Observa-se que os valores encontrados para o r^2 são bons e com uma variabilidade em torno de 96,4 a 98,5 %.

Tabela 4.6 - Valores das constantes da Equação (4.2) para cada concentração de NaCl utilizada.

Conc. g/L	A ₁ #/cm ³	A ₂ #/cm ³	x ₀ nm	p	r ²
0,01	53656,62	31376,23	34,554	3,898	0,985
0,1	61674,28	36064,63	34,554	3,898	0,985
0,2	73576,26	42546,10	24,236	1,894	0,964

As Figuras 4.28 a 4.30 mostram os resultados do aerossol de excesso para três concentrações da solução de NaCl utilizadas; bem como o ajuste realizado.

Assim como esperado, ao aumentar a concentração de NaCl, aumenta-se a concentração de partículas presentes no aerossol de excesso, como pode ser notado nas Figuras 4.28 a 4.30. Para as concentrações de 0,01; 0,1 e 0,2 g/L de NaCl, tem-se respectivamente as seguintes concentrações de partículas para $D_p = 10$ nm: $5,3 \cdot 10^4$; $6,2 \cdot 10^4$ e $6,75 \cdot 10^4$ #/cm³.

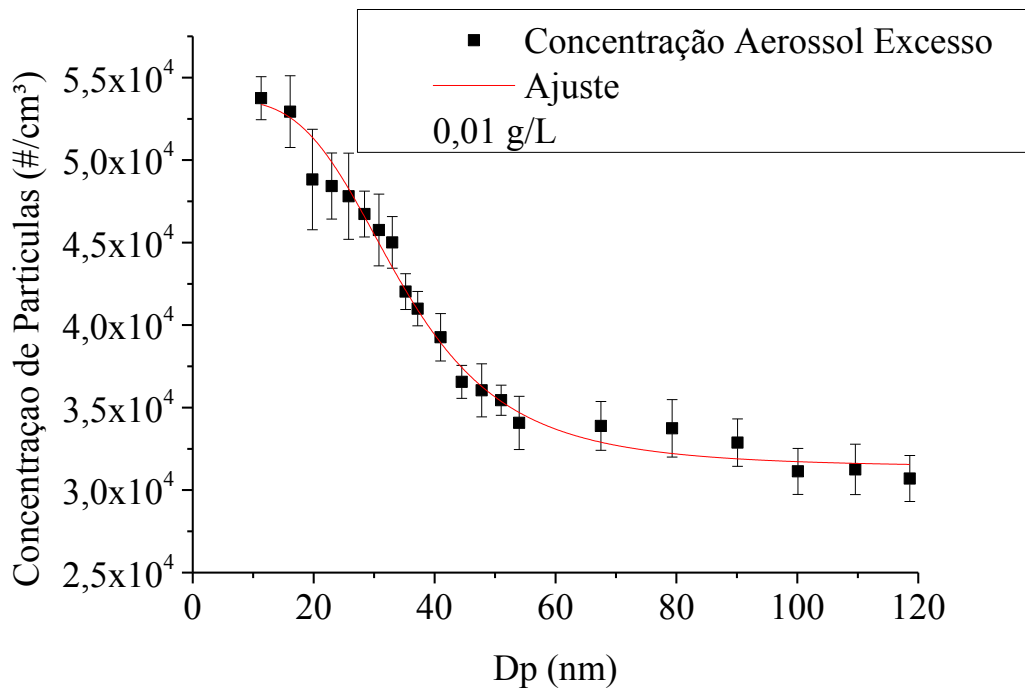


Figura 4.28 - Valores da Concentração de Partículas no Aerossol de Excesso para a concentrações de NaCl de 0,01 g/L.

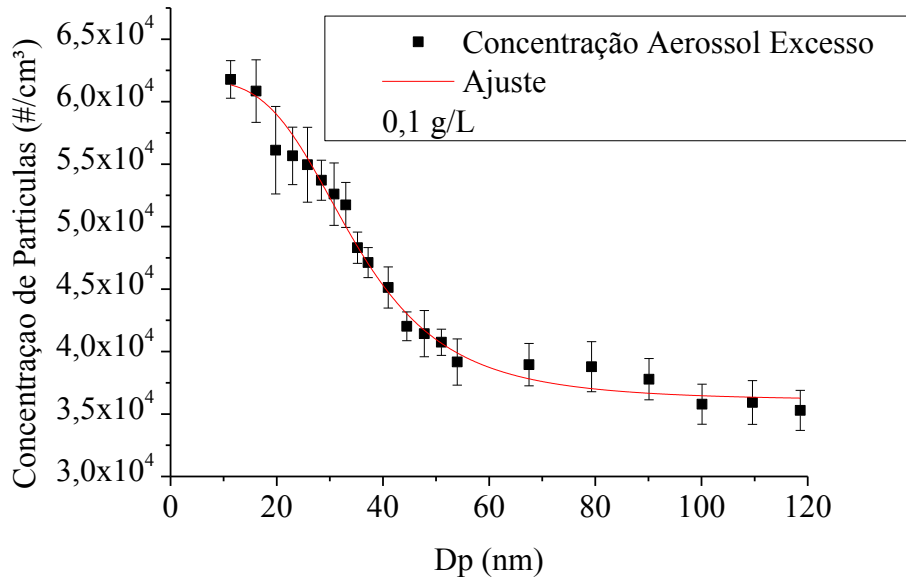


Figura 4.29 - Valores da Concentração de Partículas no Aerosol de Excesso para a concentrações de NaCl de 0,1 g/L.

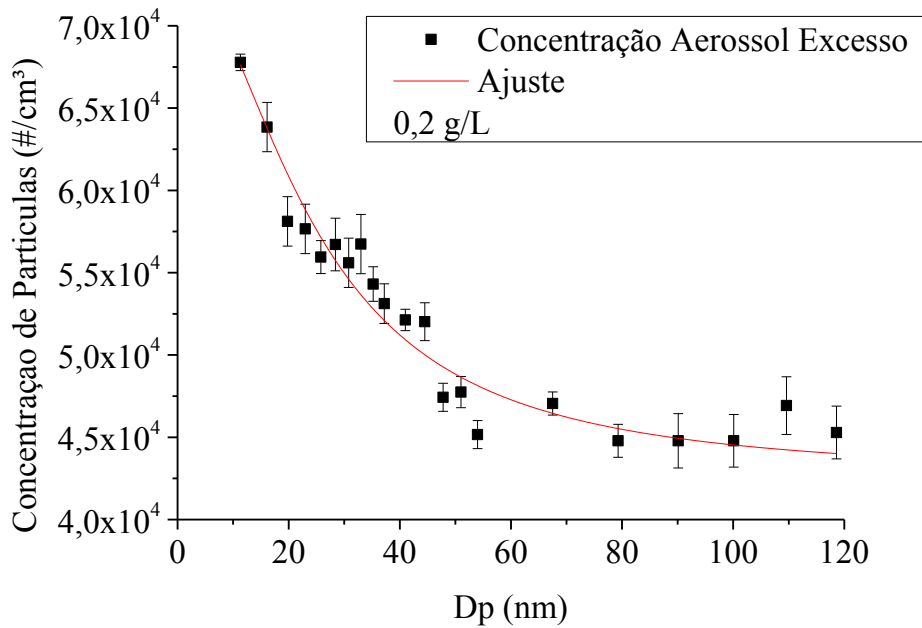


Figura 4.30 - Valores da Concentração de Partículas no Aerosol de Excesso para a concentrações de NaCl de 0,2 g/L.

Como já mencionado, devido à saída da fonte de alta tensão ser negativa, toma-se como hipótese que todas as partículas negativas são repelidas pelo eletrodo central e ficam retidas na parede. Já as partículas neutras e as partículas positivas maiores que D_p encontram-se presentes na corrente de excesso.

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

Nota-se, pela análise das Figuras 4.28 a 4.30, que a concentração de partículas presentes no aerossol de excesso não foi superior à $1 \cdot 10^5$ ($\#/cm^3$), ou seja, não atingiu o limite de saturação do contador de partículas. Com isso, pode-se afirmar que as alterações realizadas na unidade experimental foram satisfatórias e alcançaram os objetivos propostos.

c) Análise dos resultados experimentais (Nano-DMA) com base nos resultados teóricos (usando os valores de entrada do SMPS e o balanço de distribuição de cargas)

Antes de realizar a análise dos resultados obtidos com o Nano-DMA, foi realizado o balanço de distribuição de cargas para cada valor de tensão utilizado. Este balanço para o aerossol monodisperso considerava a entrada total de partículas em cada tensão dada pelo SMPS, multiplicada pela porcentagem de distribuição de cargas para determinado diâmetro [$D_p = f(V)$] baseado na distribuição de cargas proposta por WIEDENSOHLER (1988). Como já mencionado, são contabilizadas no aerossol monodisperso, para cada tensão, todas as partículas de determinado diâmetro e carga +1. Já no aerossol de excesso, são contabilizadas todas as partículas neutras e positivas de mobilidade elétrica inferior, para cada tensão. Sendo que todas as partículas negativas ficam retidas nas paredes do Nano-DMA e, portanto, não são consideradas no balanço dessas correntes.

Na sequência, serão apresentados os resultados experimentais dos aerossóis monodispersos, de excesso e os valores de entrada comparados com os obtidos pelo balanço de distribuição de cargas (usando os valores de entrada do SMPS), aqui chamados de resultados teóricos.

c.1) Aerossol Monodisperso

As Figuras 4.31 – 4.33 mostram as curvas do balanço de mobilidade proposto (valores teóricos) e os resultados experimentais do aerossol monodisperso para as três concentrações de NaCl utilizadas.

Pela análise das Figuras 4.31 a 4.33, pode-se dizer que o balanço de mobilidade proposto pela distribuição de cargas foi bem representativo para as correntes monodispersas das três concentrações de NaCl analisadas (0,01; 0,1 e 0,2 g/L), ou seja, os valores experimentais apresentam valores próximos aos teóricos.

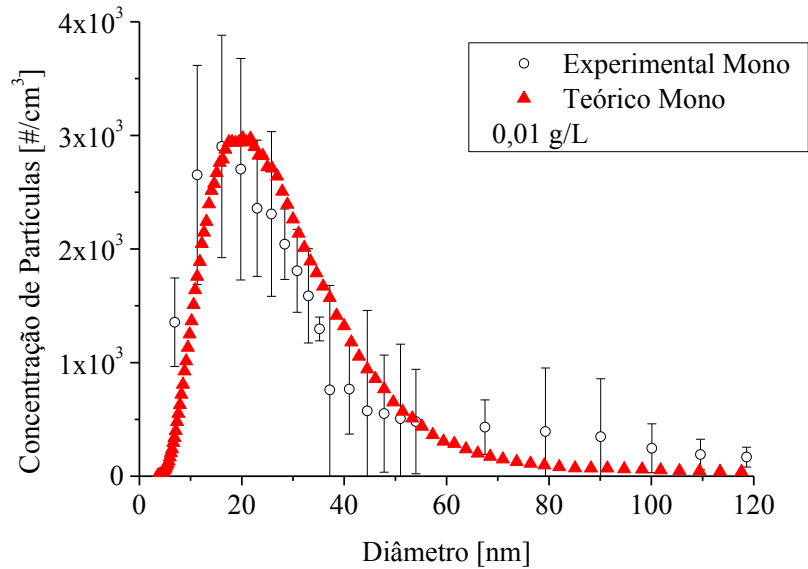


Figura 4.31 – Concentração Teórica para o Aerossol Monodisperso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,01 g/L.

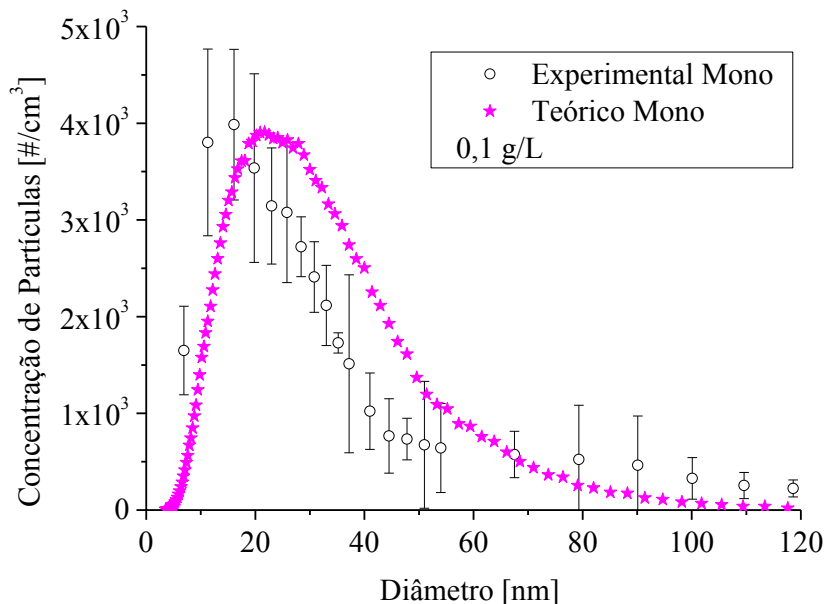


Figura 4.32 – Concentração Teórica para o Aerossol Monodisperso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

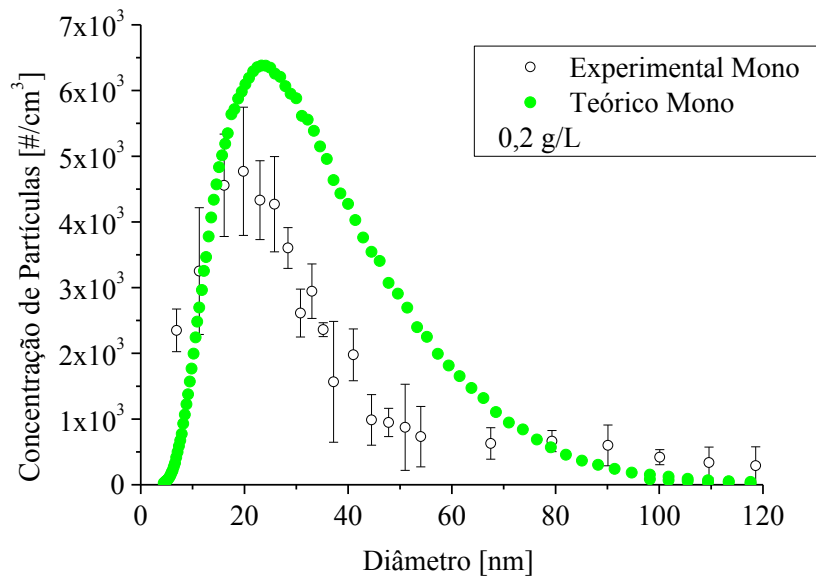


Figura 4.33 – Concentração Teórica para o Aerossol Monodisperso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,2 g/L.

Com o intuito de quantificar essa diferença entre a distribuição de partículas em relação ao diâmetro obtido pelo Nano-DMA e pelo SMPS, calculou-se a área abaixo das curvas para os aerossóis monodispersos teórico (SMPS) e experimental (Nano-DMA) e, através dos valores obtidos, encontrou-se o erro relativo entre as áreas.

As Figuras 4.34 a 4.36 mostram o valor encontrado para a área abaixo da curva e através destes valores foi possível calcular o erro relativo associado ao aerossol monodisperso experimental e teórico.

Na Figura 4.34, a área abaixo da curva foi encontrada analisando os valores entre 5 e 100 nm, para a concentração de NaCl de 0,01g/L. Escolheu-se esses valores de diâmetro, pois o SMPS contabiliza partículas com D_p inferior a 5 nm, mas o Nano-DMA não. E para valores de diâmetros acima de 100 nm, a concentração de partículas permanece praticamente constante.

Para a concentração de NaCl de 0,01g/L, ao analisar a razão entre o erro absoluto e o valor da área abaixo da curva para o aerossol teórico (SMPS), obteve-se um erro relativo de 3,87%. Nota-se que a área abaixo da curva para o aerossol monodisperso experimental é maior que o teórico, como já era possível observar na Figura 4.31, em que ao plotar-se as duas curvas juntas, a do aerossol monodisperso experimental ficou acima da curva teórica em alguns pontos.

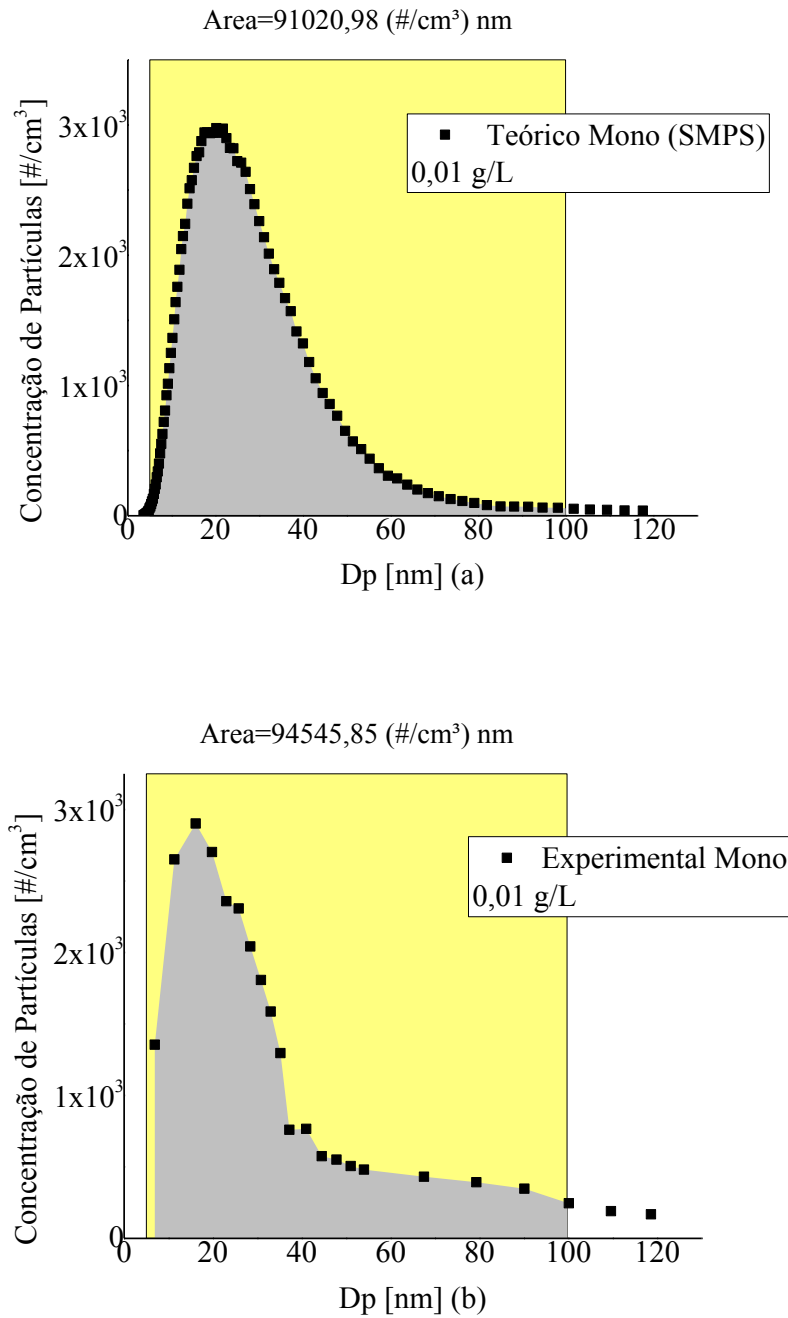


Figura 4.34 – Área abaixo da curva para o Aerossol Monodisperso encontrada para: (a) Valores Teóricos e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.

A Figura 4.35 mostra o valor encontrado para a área abaixo da curva tanto para o aerossol monodisperso teórico (obtido no SMPS) como para o experimental (encontrado no Nano-DMA), considerando a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

O erro relativo percentual encontrado para a concentração de NaCl de 0,1 g/L foi de 10,23%. Aqui, também se analisou a área abaixo da curva compreendida entre 5 e 100 nm.

Neste caso, o erro encontrado foi maior que o obtido para a concentração de NaCl de 0,01 g/L, confirmando o que foi analisado anteriormente, ou seja, quanto maior a concentração de sal usada, maiores são os desvios entre o resultados teóricos e os experimentais. Este fato pode se dar, pois quanto maior a concentração salina usada, mais difícil é de se garantir a homogeneidade da solução, além de se obter uma maior concentração de partículas no aerossol formado, o que pode dificultar o correto funcionamento do contador de partículas.

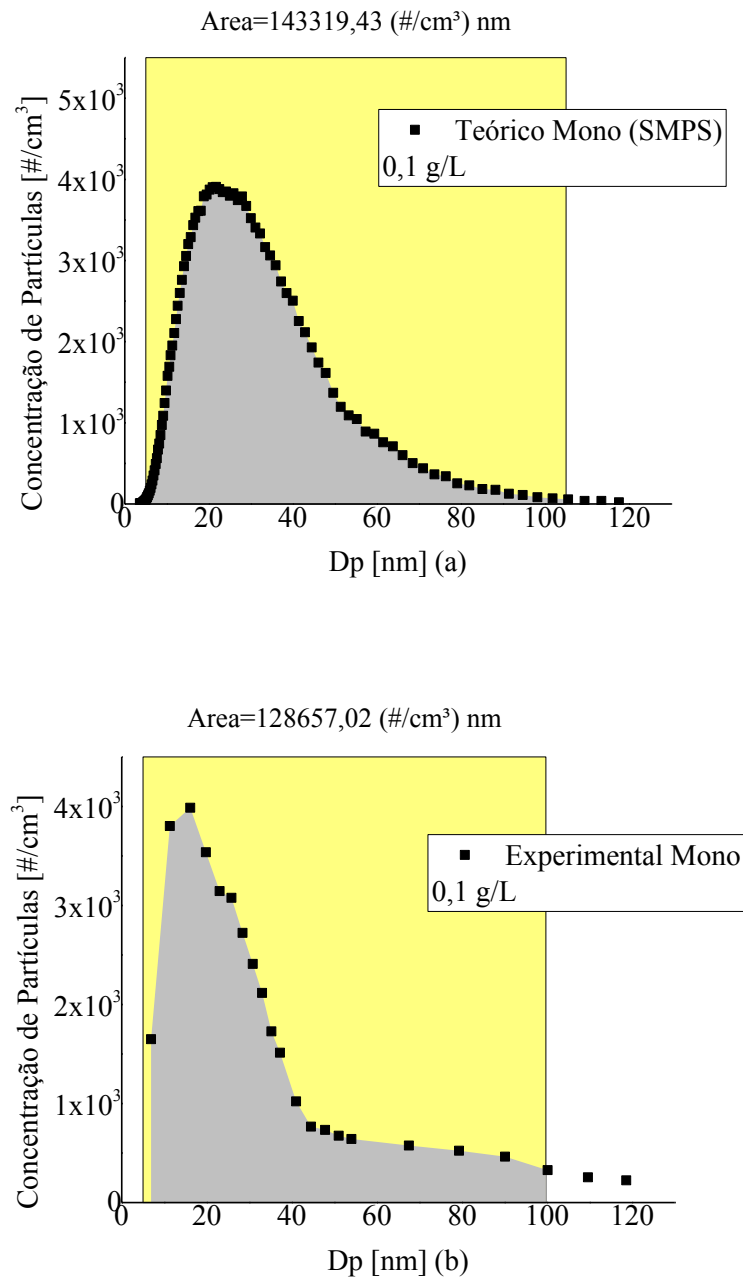


Figura 4.35 – Área abaixo da curva para o Aerossol Monodisperso encontrada para: (a) Valores Teóricos e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

Na Figura 4.36 é apresentado o valor da área abaixo da curva (para D_p entre 5 e 100 nm) para os aerossóis monodisperso teórico e experimental, para a concentração de NaCl de 0,2 g/L. Através dos valores dessas áreas foi possível o cálculo do erro relativo, encontrando-se um valor de 35,9%. Este erro é superior aos valores encontrados para as concentrações de 0,01 e 0,1 g/L de NaCl, o que confirma que quanto maior a concentração salina utilizada, maior é o desvio entre os resultados teórico e experimental.

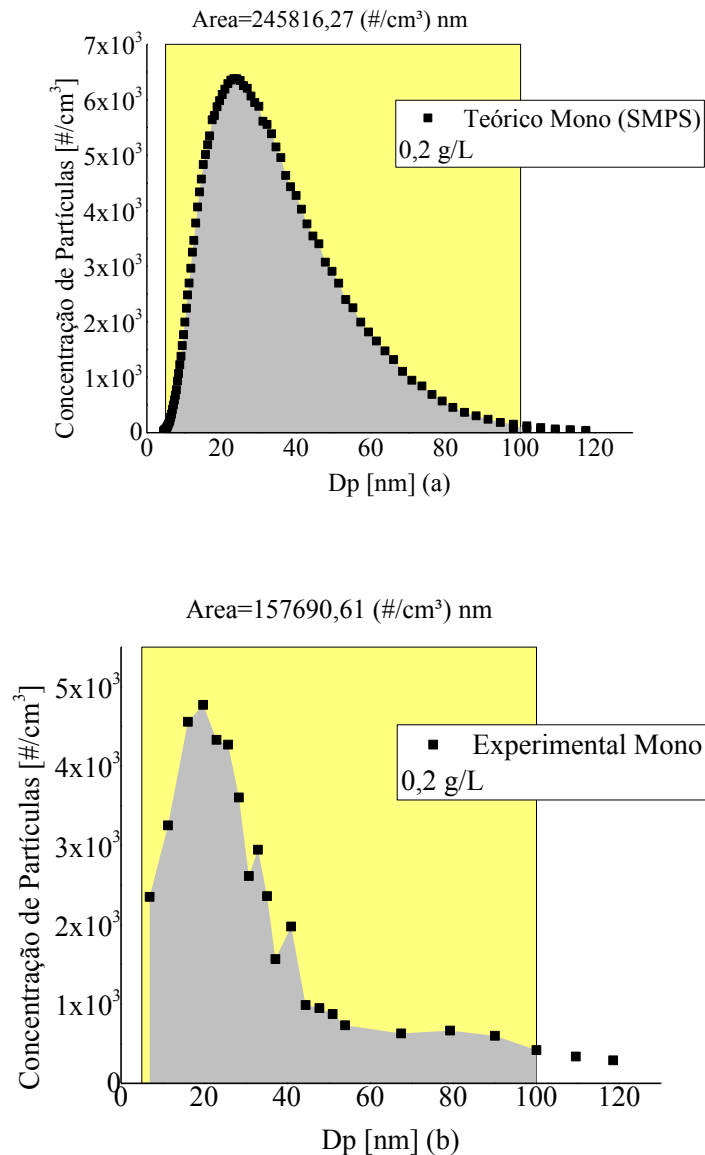


Figura 4.36 – Área abaixo da curva para o Aerossol Monodisperso encontrada para: (a) Valores Teóricos e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.

Como uma alternativa para quantificar o distanciamento entre os pontos teóricos e os resultados experimentais para o aerossol monodisperso, foi calculada a métrica de convergência, utilizando as Equações (4.3) e (4.4) (DEB, 2001):

$$MC = \sum_{i=1}^{N_{D_p^{exp}}} d_i \quad (4.3)$$

em que:

$$d_i = \min \left(\sqrt{\frac{\frac{(D_{pi}^{exp} - D_{pj}^{teórico})^2}{(D_p^{ref})^2} + \frac{(C_i^{exp} - C_j^{teórico})^2}{(C^{ref})^2}}{N_{D_p^{exp}}}}, j = 1, \dots, N_{D_p^{teórico}} \right) \quad (4.4)$$

no qual MC é a métrica de convergência, dada pelo somatório da menor distância (d) entre cada ponto da curva experimental com relação a um ponto da curva teórica, sendo $N_{D_p^{exp}}$ o número total de pontos experimentais analisados; $N_{D_p^{teórico}}$ é o número de pontos teóricos; D_{pi}^{exp} representa os valores experimentais para o diâmetro da partícula em nm; $D_{pj}^{teórico}$ equivale aos valores teóricos de diâmetro da partícula estudados em nm; C_i^{exp} é dado pela concentração de partículas no aerossol monodisperso experimental (em #/cm³) e $C_j^{teórico}$ equivale à concentração de partículas encontrada pelo balanço de distribuição de cargas (concentração teórica) em #/cm³. D_p^{ref} é o diâmetro de referência, adotado como 1 nm, e C^{ref} a concentração de partículas de referência, assumido como 1 #/cm³.

Com o auxílio do *software Maple*®, para as concentrações de NaCl de 0,01; 0,1 e 0,2 g/L, foram encontrados os seguintes valores para a métrica de convergência: 23,2; 30,4 e 39,7, respectivamente. Quanto menor este valor, mais próximos os pontos experimentais encontram-se dos pontos teóricos. Neste caso, observa-se que para a menor concentração (0,01 g/L de NaCl) obteve-se o menor desvio entre os pontos experimentais e teóricos. Ou seja, para a menor concentração estudada, os resultados experimentais ficaram mais próximos da solução teórica. Para a concentração de 0,2 g/L, os pontos experimentais ficaram, em média, há uma distância de 39,7 dos valores teóricos. Se os resultados experimentais fossem iguais aos teóricos, encontrados pelo balanço de distribuição de cargas, o valor da métrica de

convergência seria zero, ou seja, não haveria um deslocamento entre as curvas teórico/experimental.

c.2) Aerossol de Excesso

Neste item, serão apresentados os resultados obtidos ao se comparar a curva teórica com a experimental, utilizando o balanço proposto, para a vazão de excesso. Nas Figuras 4.37 a 4.39 são mostradas as curvas obtidas para os valores teóricos (pelo balanço de distribuição de cargas) e as concentrações experimentais para as diferentes concentrações do aerossol de excesso no Nano - DMA, 0,01; 0,1 e 0,2 g/L, respectivamente.

Pode-se perceber através das Figuras 4.37 a 4.39 que o balanço de mobilidade proposto, nesta tese, representou bem os valores experimentais, pois as concentrações experimentais presentes no aerossol de excesso estão próximas aos valores preditos através do balanço de cargas.

É possível também concluir das Figuras 4.37 - 4.39 que as alterações realizadas na unidade experimental, bem como a redução nas vazões e pressão de entrada no Nano-DMA foram positivas e auxiliaram na redução da concentração de partículas geradas pelo atomizador. Isso era necessário devido a limitação do contador de partículas, que abrangia uma faixa de concentração de 0 a 1.10^5 partículas cm^{-3} , sendo fundamental trabalhar entre esses valores de concentração. Nota-se que a maior concentração de partículas presente no aerossol de excesso foi para a maior concentração de NaCl (0,2 g/L) utilizada, sendo um valor próximo à $6,75 \times 10^4$ partículas cm^{-3} .

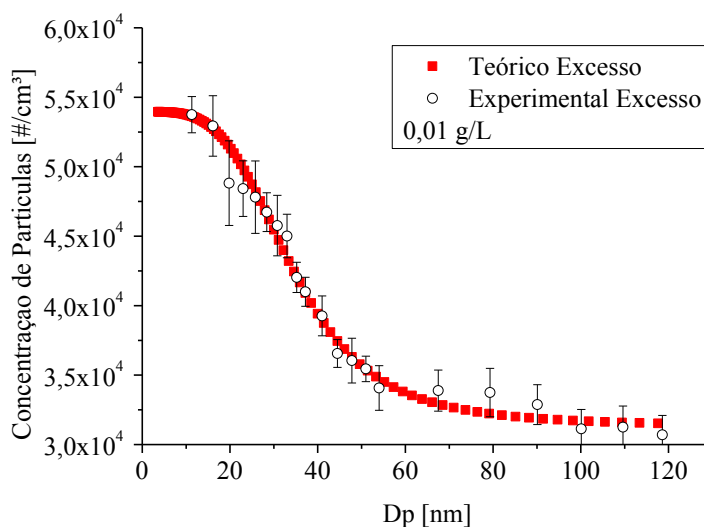


Figura 4.37 – Concentração Teórica para o Aerossol de Excesso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,01 g/L.

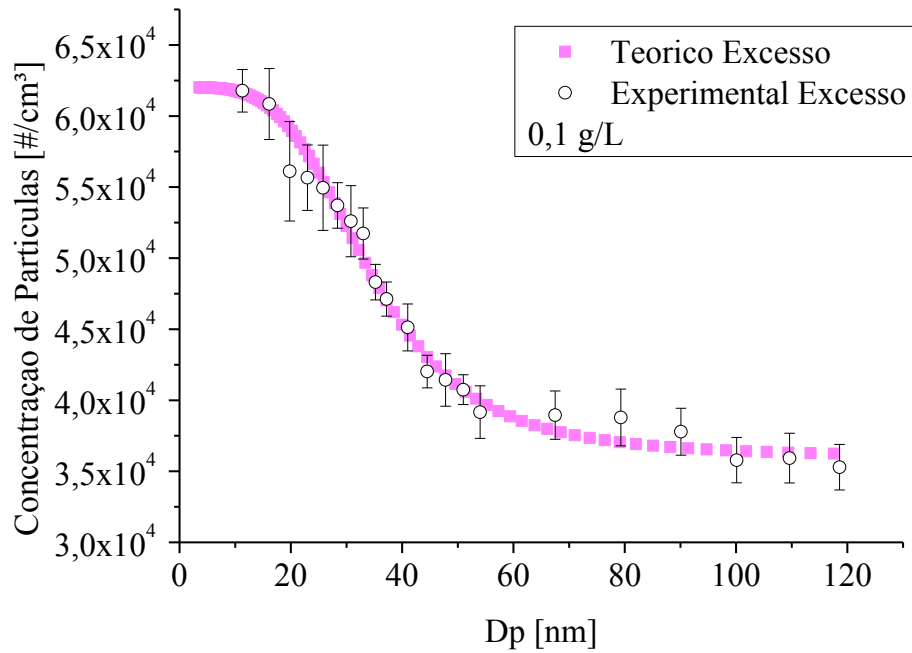


Figura 4.38 – Concentração Teórica para o Aerossol de Excesso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

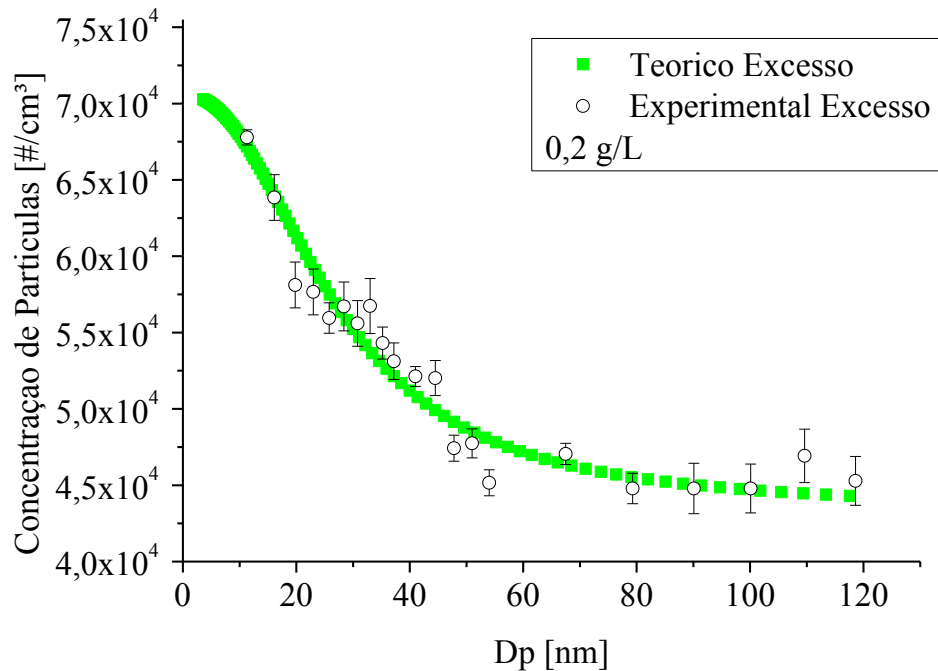


Figura 4.39 – Concentração Teórica para o Aerossol de Excesso versus o Valor Experimental utilizando a concentração de NaCl de 0,2 g/L.

A fim de se mensurar a diferença entre a distribuição de partículas em relação ao diâmetro obtido pelo Nano-DMA e pelo SMPS, calculou-se também a área abaixo das curvas para os aerossóis de excesso teórico (SMPS) e experimental (Nano-DMA) e, através dos valores obtidos, encontrou-se o erro relativo entre as áreas.

As Figuras 4.40 a 4.42 mostram os valores encontrados para a área abaixo da curva para as diferentes concentrações de NaCl utilizadas e, através destes valores foi possível calcular o erro relativo associado ao aerossol de excesso experimental e teórico.

Na Figura 4.40, a área abaixo da curva foi encontrada analisando os valores entre 10 e 100 nm, para a concentração de NaCl de 0,01g/L. Ao analisar a razão entre o erro absoluto e o valor da área abaixo da curva para o aerossol de excesso teórico (obtido no SMPS), obteve-se um erro relativo de 1,44%. Nota-se que a área abaixo da curva para o aerossol de excesso experimental é um pouco menor que a área do aerossol de excesso teórico, essa diferença é pequena como já tinha sido observado na Figura 4.37, em que ao plotar-se as duas curvas juntas, a do aerossol de excesso experimental ficou próxima da curva teórica.

Vale ressaltar que essa diferença só é pequena para baixas concentrações de NaCl, visto que nos testes preliminares, devido a limitação do contador de partículas, a concentração de partículas no aerossol de excesso não era contabilizada corretamente, causando uma grande divergência entre o valor experimental e o teórico.

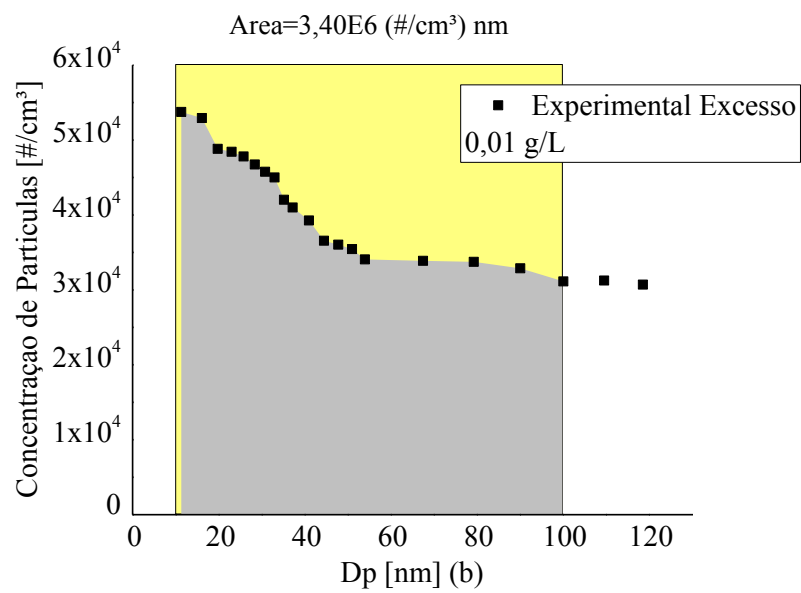
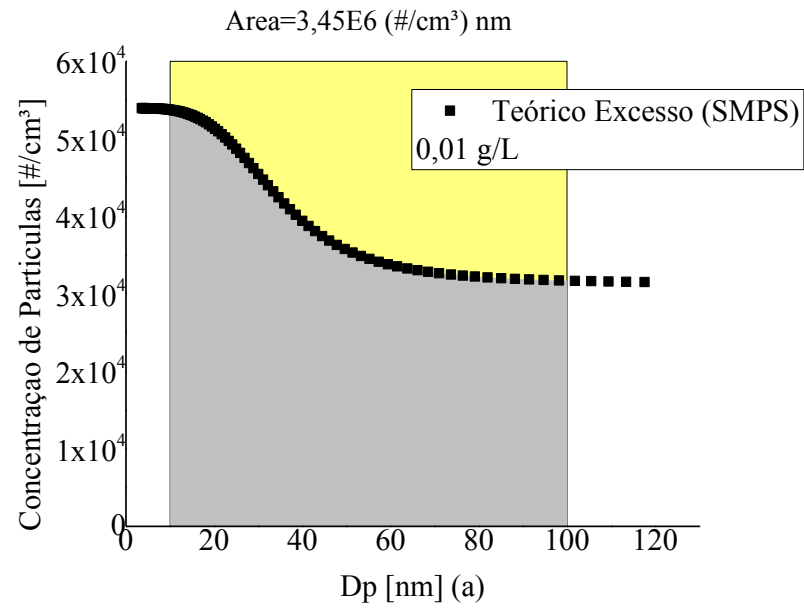


Figura 4.40 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Excesso encontrada para: (a) Valores Teóricos e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.

Na Figura 4.41, é mostrado o valor da área abaixo da curva tanto para o aerossol de excesso teórico (obtido no SMPS) como para o experimental (encontrado no Nano-DMA), considerando a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

O erro relativo percentual encontrado para a concentração de NaCl de 0,1 g/L foi de 1,33%. Aqui, também se analisou a área abaixo da curva compreendida entre 10 e 100 nm.

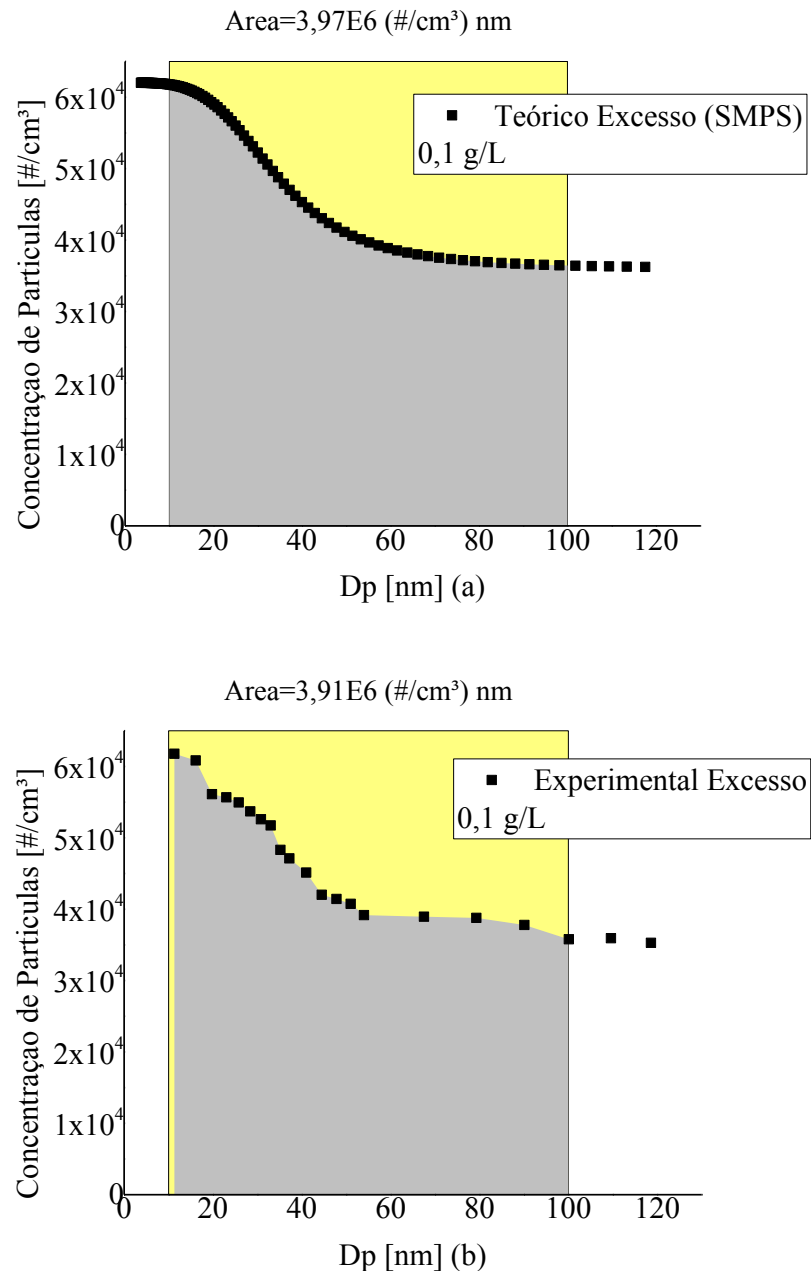


Figura 4.41 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Excesso encontrada para: (a) Valores Teóricos e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

Na Figura 4.42, é apresentado o valor da área abaixo da curva (para D_p entre 10 e 100 nm) para os aerossóis de excesso teórico e experimental, para a concentração de NaCl de 0,2 g/L. Através dos valores dessas áreas foi possível o cálculo do erro relativo, encontrando-se um valor de 2,44%.

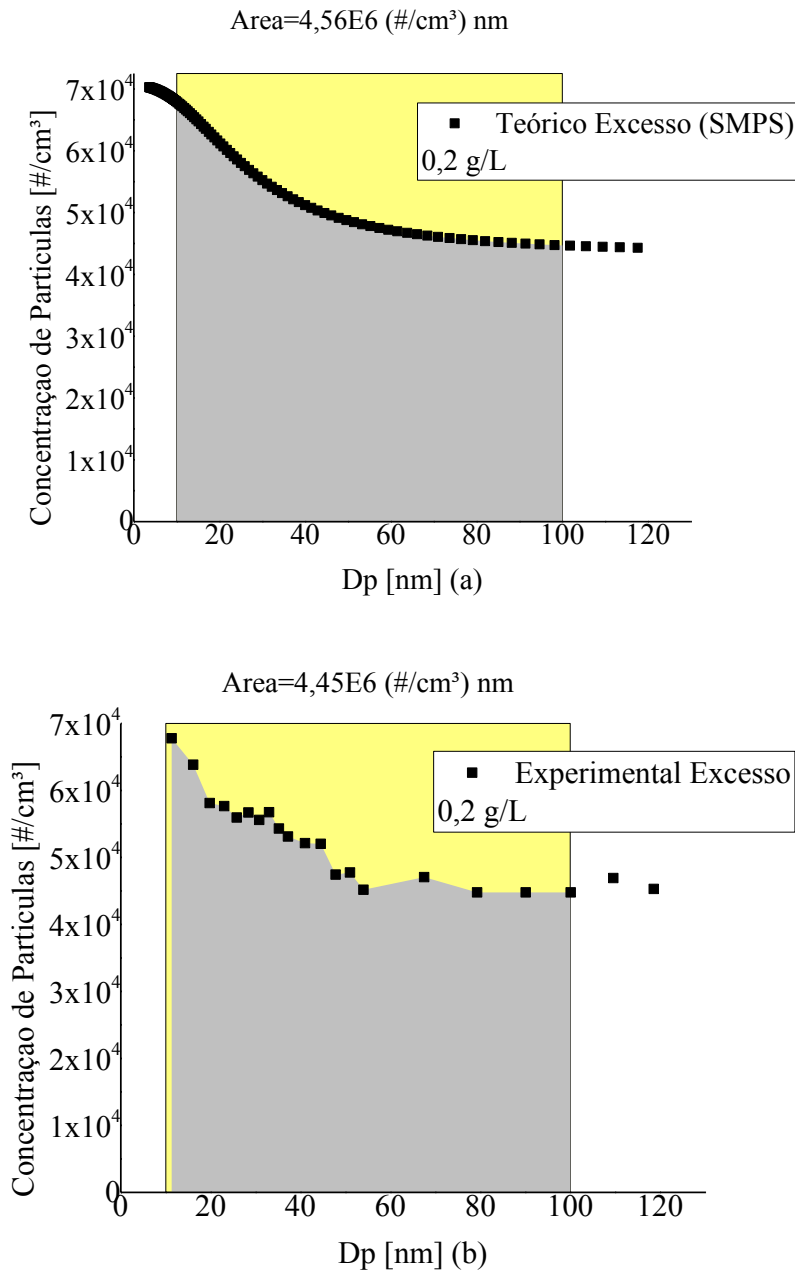


Figura 4.42 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Excesso encontrada para: (a) Valores Teóricos e (b) Nano-DMA (experimental) para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.

Os erros percentuais obtidos entre os valores teóricos e experimentais para os aerossóis de excesso foram menores que os encontrados para os aerossóis monodispersos, isso

pode ser explicado devido ao fato das partículas neutras e com D_p superior ao classificado saírem mais facilmente pelos orifícios de coleta do que àquelas, de determinado D_p , que saem pela fenda de classificação. Além do que, a concentração de partículas no aerossol monodisperso é bem inferior à quantidade de partículas presentes no aerossol de excesso, o que dificulta a contagem de partículas e a homogeneidade dos resultados mostrados pelo contador de partículas.

Também para quantificar o distanciamento entre os pontos teóricos e os resultados experimentais para o aerossol de excesso, foi calculada a métrica de convergência, utilizando as Equações (4.3) e (4.4) apresentadas anteriormente.

Aqui, com o auxílio do *software Maple*®, para as concentrações de NaCl de 0,01; 0,1 e 0,2 g/L, encontrou-se para a métrica de convergência os valores de: 210,01; 241,31 e 90,77, respectivamente. Lembrando que quanto menor este valor, mais próximos os pontos experimentais encontram-se dos pontos teóricos, menor é o desvio entre as curvas teórico/experimental.

Nota-se que para a maior concentração estudada (0,2 g/L de NaCl) obteve-se o menor desvio entre os pontos experimentais e teóricos. Assim, para esta concentração, os resultados experimentais ficaram mais próximos da solução teórica no aerossol de excesso.

c.3) Aerossol de Entrada

Nesta seção, será avaliada a curva obtida para o aerossol de entrada (concentração predita) do Nano-DMA em função da concentração de partículas presentes no aerossol monodisperso (utilizando os resultados experimentais) para cada D_p e do balanço de distribuição de cargas proposto. Esta curva será comparada com a obtida para a concentração de entrada do SMPS em diferentes concentrações de NaCl: 0,01; 0,1 e 0,2 g/L, conforme mostram as Figuras 4.43 a 4.45.

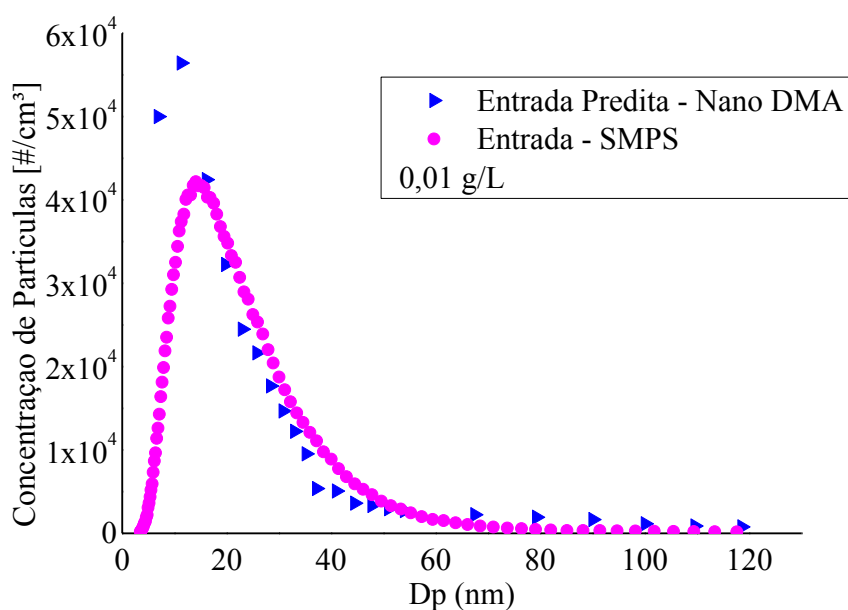


Figura 4.43 – Comparação entre o Aerossol de Entrada no Nano-DMA (pelo balanço de distribuição de cargas proposto) e a concentração de partículas no Aerossol de Entrada dada pelo SMPS para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.

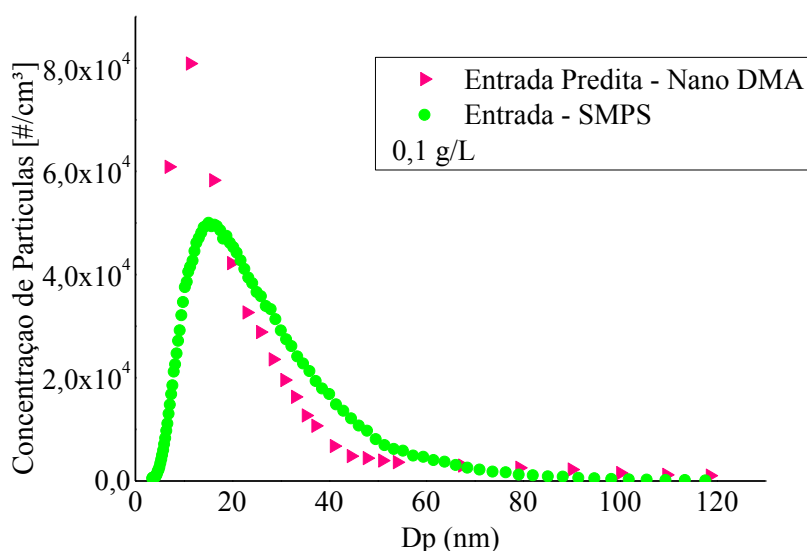


Figura 4.44 – Comparação entre o Aerossol de Entrada no Nano-DMA (pelo balanço de distribuição de cargas proposto) e a concentração de partículas no Aerossol de Entrada dada pelo SMPS para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

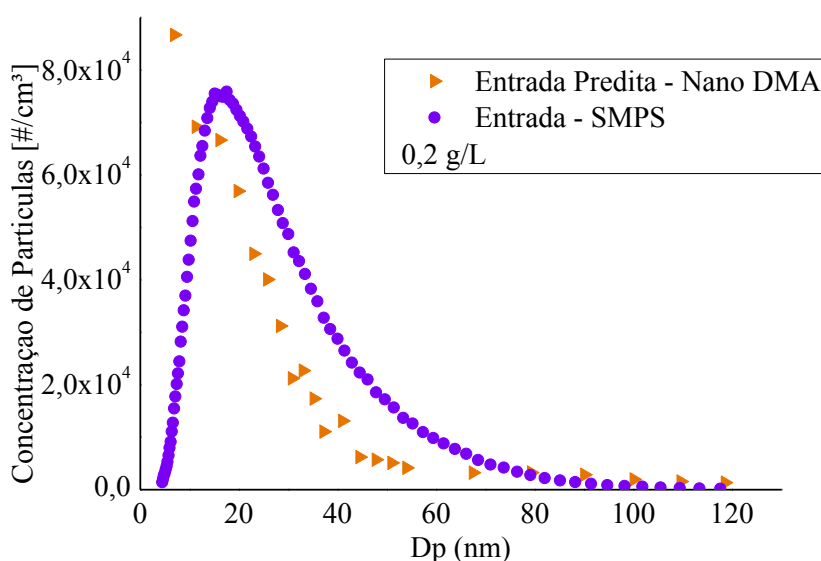


Figura 4.45 – Comparação entre o Aerossol de Entrada no Nano-DMA (pelo balanço de distribuição de cargas proposto) e a concentração de partículas no Aerossol de Entrada dada pelo SMPS para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.

Como já citado anteriormente, as concentrações de entrada do Nano-DMA foram obtidas pela divisão da concentração de partículas monodispersas (experimental) pela porcentagem de partículas com carga +1 (de acordo com o balanço de cargas), sendo esta concentração considerada como predita.

Pela análise das Figuras 4.43 a 4.45, observa-se que o comportamento do aerossol de entrada proposto pelo balanço de distribuição de cargas (concentração predita), utilizando os resultados experimentais do aerossol monodisperso, segue a mesma tendência do aerossol de entrada encontrado utilizando o SMPS. Ou seja, há um aumento da concentração de partículas com o aumento do diâmetro dessas partículas, até um determinado valor, em que se tem um pico de concentração, caracterizando para aquele D_p uma maior concentração de partículas. Após esse “pico”, há uma redução da concentração com o aumento do diâmetro, até ficar constante e igual a zero para D_p maiores que 100 nm.

Outra análise a ser feita pela observação das Figuras 4.43 a 4.45 é que apesar da tendência ser a mesma, há um desvio entre as curvas, muitos pontos experimentais possuem erro inferior a 1% quando comparados com os teóricos, mas para outros D_p , a concentração de entrada é divergente em mais de 50% da concentração de entrada obtida no SMPS. Pode-se notar que para partículas com D_p abaixo de 20 nm, o balanço de distribuição de cargas não foi representativo, isso se deve pois quanto menor a partícula, maior o efeito browniano sobre elas, assim a trajetória dessas partículas até a fenda de classificação sofre maior aleatoriedade

que as demais. Porém, é possível dizer que se pode obter a concentração de partículas entrando no Nano-DMA através dos resultados encontrados para o aerossol monodisperso, com o auxílio da porcentagem de partículas positivas, dada pelo balanço de distribuição de cargas proposto.

Para se determinar a discrepância total entre a concentração de partículas presentes no aerossol de entrada, calculada pelo balanço de distribuição de cargas para o Nano-DMA e obtida pelo SMPS, calculou-se a área abaixo das curvas para os aerossóis de entrada (SMPS) e predito (Nano-DMA) e, através dos valores obtidos, encontrou-se o erro relativo entre as áreas.

As Figuras 4.46 a 4.48 mostram os valores encontrados para a área abaixo da curva para as diferentes concentrações de NaCl utilizadas e, através destes valores foi possível calcular o erro relativo associado ao aerossol de entrada teórico e predito.

Na Figura 4.46, a área abaixo da curva foi encontrada analisando os valores entre 5 e 75 nm, para a concentração de NaCl de 0,01g/L. Foram analisados diâmetros de partículas dentro desse intervalo, pois o Nano-DMA não contabiliza partículas com diâmetros inferiores a 5 nm e, acima de 75 nm, para a concentração salina de 0,01 g/L, a concentração de partículas na entrada do equipamento era constante e baixa.

Ao analisar a razão entre o erro absoluto e o valor da área abaixo da curva para o aerossol de entrada (obtido no SMPS), obteve-se um erro relativo de 7,47 %. Nota-se que a área abaixo da curva para o aerossol de entrada predito é maior que a área do aerossol de entrada (SMPS), essa diferença já era notada na Figura 4.43, em que ao plotar-se as duas curvas juntas, a do aerossol de entrada predito ficou acima da curva teórica.

Comparando esse valor de erro obtido com aqueles calculados para os aerossóis monodisperso e de excesso, na concentração de 0,01 g/L de NaCl, observa-se que o erro percentual do aerossol de entrada é maior que o erros para os aerossóis de saída, isso pode ser explicado pois, aqui, não se obteve um dado experimental, ou seja, não é possível contabilizar realmente qual a quantidade de partículas de determinado diâmetro está entrando no Nano-DMA, apenas estimou-se uma concentração de entrada baseada na distribuição de cargas proposta. Assim, o valor predito apresenta um desvio maior dos valores teóricos do que os encontrados experimentalmente. Além de que, o modelo proposto através do balanço de distribuição de cargas não se ajustou adequadamente para partículas com diâmetros inferiores à 20 nm, causando uma maior divergência entre o valor experimental e o teórico.

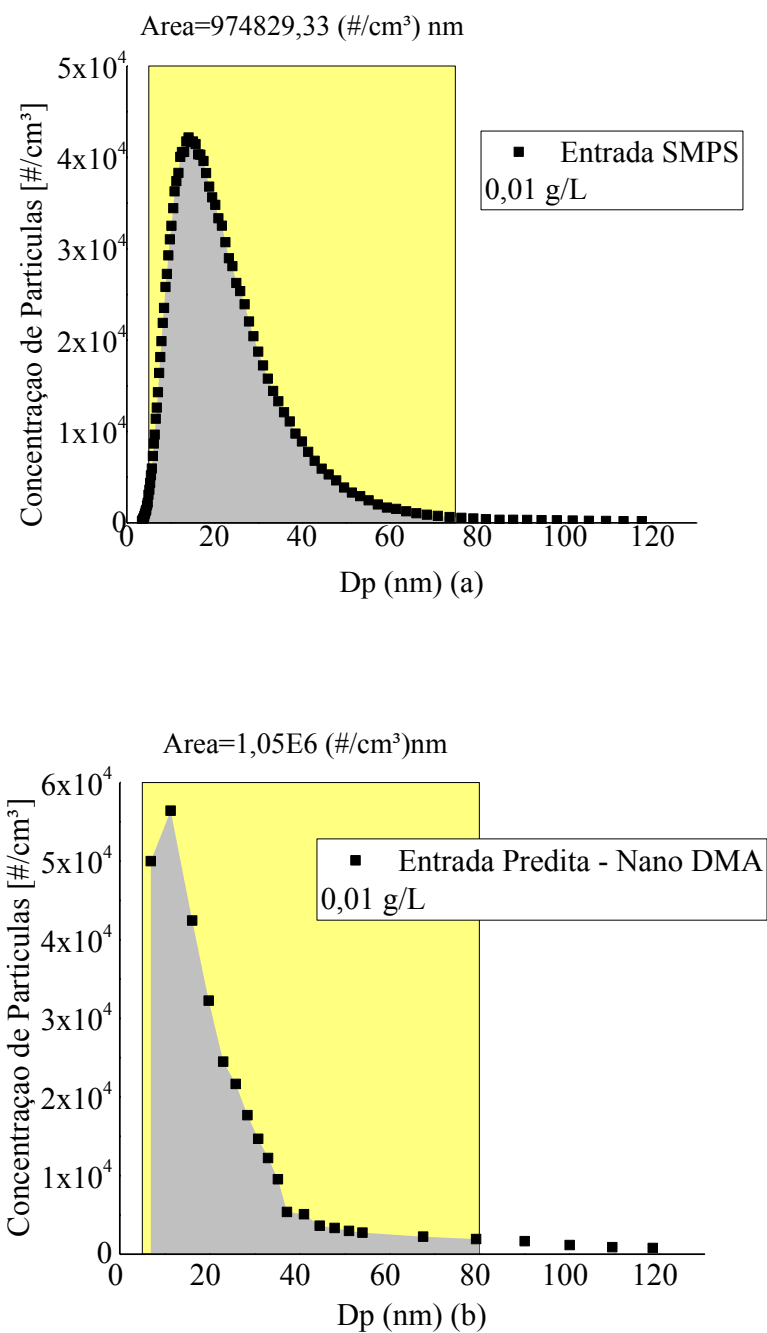


Figura 4.46 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Entrada encontrada pelos resultados do: (a) SMPS (experimental) e (b) Valores Preditos (usando o balanço de distribuição de cargas e o aerossol monodisperso do Nano-DMA) para a concentração de NaCl de 0,01 g/L.

A Figura 4.47 mostra a representação da área abaixo da curva encontrada para a concentração de NaCl de 0,1 g/L, analisando os valores entre 5 e 85 nm. Como explicado anteriormente, foram analisados diâmetros de partículas dentro desse intervalo, pois o Nano-DMA não contabiliza partículas com diâmetros inferiores a 5 nm e, acima de 85 nm, para a concentração salina de 0,1 g/L, a concentração de partículas na entrada do equipamento era constante.

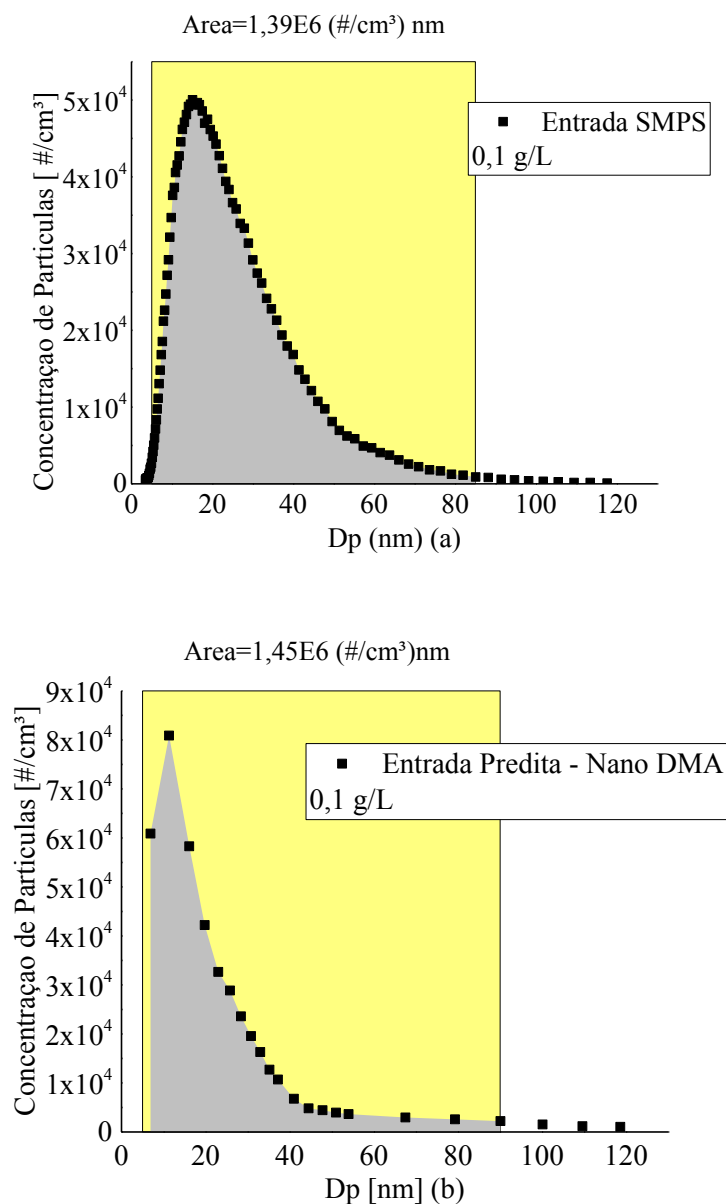


Figura 4.47 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Entrada encontrada pelos resultados do: (a) SMPS (experimental) e (b) Valores Preditos (usando o balanço de distribuição de cargas e o aerossol monodisperso do Nano-DMA) para a concentração de NaCl de 0,1 g/L.

Através da análise das áreas representadas na Figura 4.47, encontrou-se um erro relativo de 4,5 %.

A Figura 4.48 mostra a representação da área abaixo da curva encontrada para a concentração de NaCl de 0,2 g/L, analisando os valores entre 5 e 95 nm. O valor de $D_p = 95$ nm, para a concentração salina de 0,2 g/L, foi adotado pois, acima deste valor, a concentração de partículas na entrada do equipamento torna-se constante.

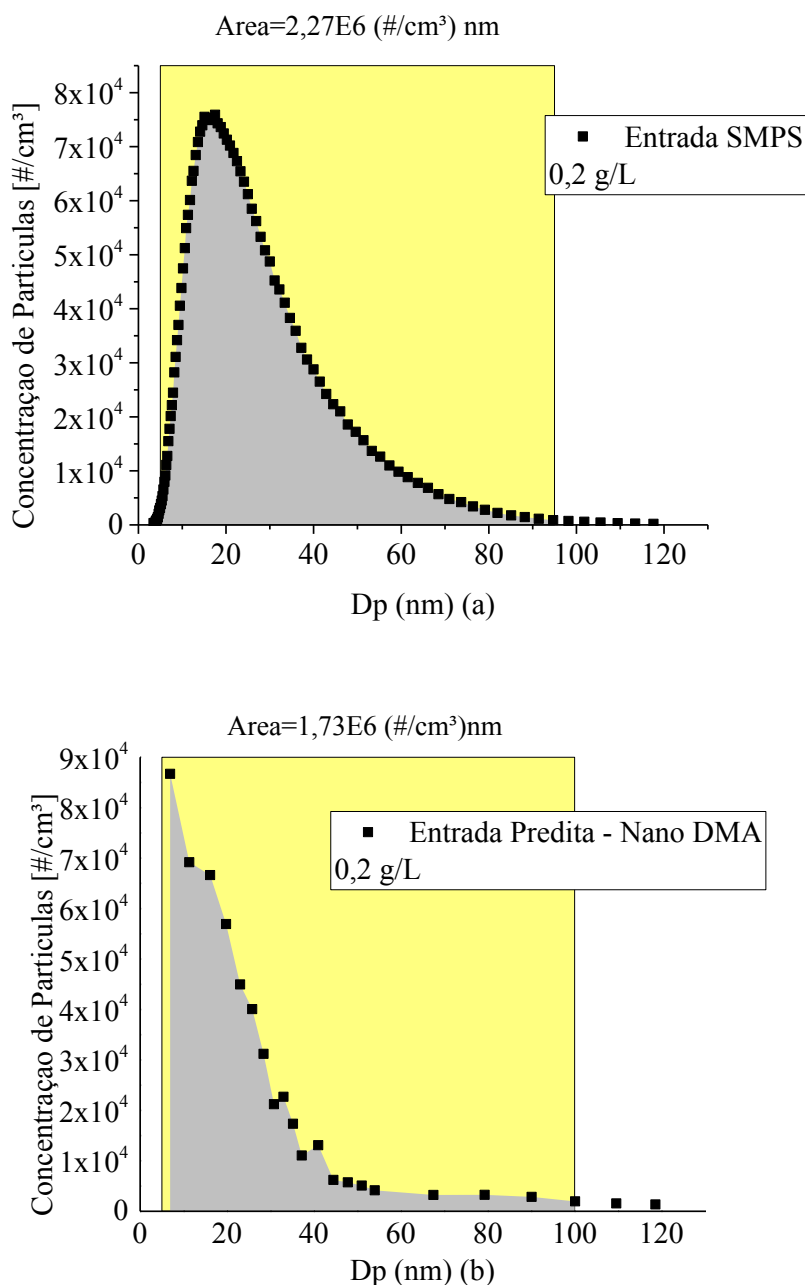


Figura 4.48 – Área abaixo da curva para o Aerossol de Entrada encontrada pelos resultados do: (a) SMPS (experimental) e (b) Valores Preditos (usando o balanço de distribuição de cargas e o aerossol monodisperso do Nano-DMA) para a concentração de NaCl de 0,2 g/L.

Pela análise das áreas da Figura 4.48, obtém-se um erro relativo de 23,71 %. Este valor alto de erro pode ser explicado porque não se obteve um dado experimental para a concentração de entrada em função do diâmetro de partículas no Nano-DMA, apenas estimou-se uma concentração de entrada baseada na distribuição de cargas e no aerossol monodisperso experimental. Assim, o valor predito apresenta um desvio maior do que os encontrados experimentalmente, devido aos valores do aerossol monodisperso já apresentarem um erro com relação ao valor teórico monodisperso.

Outra análise realizada para o aerossol de entrada teórico (Nano-DMA) foi quantificar o distanciamento entre os pontos teóricos e os experimentais, calculando-se a métrica de convergência, com o uso das Equações (4.3) e (4.4).

Para as concentrações de 0,01; 0,1 e 0,2 g/L, calculou-se a métrica de convergência como sendo: 1144,47; 2463,99 e 711,76, respectivamente. Neste caso, encontrou-se o menor valor da métrica de convergência para a maior concentração de sal (0,2 g/L), ou seja, para a maior concentração estudada, os resultados experimentais, advindos do SMPS, ficaram mais próximos dos pontos teóricos, calculados pelo balanço de distribuição de cargas, para o aerossol de entrada.

5 – CONCLUSÃO

No presente capítulo serão apresentadas as principais conclusões referentes ao estudo do desempenho do Nano-DMA estudado nesta tese. Ao final, serão apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

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

- ✓ Com o Nano-DMA construído na FEQUI/UFU e após a realização dos testes preliminares, observou-se que o equipamento era capaz de produzir correntes monodispersas; demonstrando sua capacidade de classificação de nanopartículas;
- ✓ O Nano-DMA associado ao contador de partículas e aos demais equipamentos da unidade experimental, apresentaram um custo de aproximadamente 22 % do valor do equipamento comercial.
- ✓ Constatou-se que a concentração de partículas crescia com o aumento da concentração salina empregada, utilizando o atomizador comercial na geração de nanopartículas;
- ✓ Os ajustes realizados nos resultados dos aerossóis de entrada, monodisperso e de excesso descreveram adequadamente os dados, representando bem os valores experimentais.
- ✓ O balanço de mobilidade proposto pela distribuição de cargas foi representativo para as correntes de entrada, monodispersa e de excesso das três concentrações de NaCl analisadas (0,01; 0,1 e 0,2 g/L).
- ✓ Com o auxílio da concentração monodispersa e do balanço de distribuição de cargas, foi possível prever a concentração de entrada do Nano-DMA em função do diâmetro da partícula. Os resultados obtidos foram representativos quando comparados com a concentração de entrada do SMPS, exceto para partículas com D_p inferior à 20 nm, devido ao efeito browniano sofrido por partículas dessa faixa de tamanho.
- ✓ Assim, pode-se afirmar que o Nano-DMA, utilizado nesta tese, em conjunto com um contador de partículas, é capaz de funcionar como um SMPS, com a vantagem de ter um custo de construção inferior ao equipamento comercial. Sendo que este arranjo entre o Nano-DMA e o contador de partículas pode ser empregado para classificação de nanopartículas tanto de natureza biológica como química. Tendo como aplicações: a medição da qualidade do ar em ambientes internos, como laboratórios; em exaustão de veículos; além dos usos em pesquisas com bioaerossóis; estudos de íons atmosféricos e testes toxicológicos.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Podem-se ser citadas como sugestões/próximos passos para futuros testes utilizando o Nano-DMA:

- Realizar ensaios com nanopartículas comerciais para calibração do Nano-DMA (exemplo: nanopartículas comerciais de poliestireno);
- Realizar estudo de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) para controle do regime de escoamento (número de Reynolds) e definição de regiões com possíveis perturbações do escoamento;
- Utilizar/testar outro contador de partículas que abranja uma faixa de concentração maior que a do equipamento utilizado nesta tese;
- Projeto e construção de um gerador de partículas.
- Melhorar o modelo de distribuição de carga para partículas com D_p inferior à 20 nm.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRANOVSKI, I. *Aerosols – Science and Technology*. WILEY-VCH, Weinheim, 2010.
- AHN, K.-H.; CHUNG, H. Aerosol electrical mobility spectrum analyzer. *Journal of Aerosol Science*, 41(4), 344–351, 2010. DOI:10.1016/j.jaerosci.2010.01.005.
- ALICE, L.; RUPPENTHAL, J. E.; BECK, R. C. R. A Inovação em Nanotecnologia Farmacêutica no Bloco Econômico do BRIC. *Revista Ciência e Tecnologia*, v.14, n.24/25, p.65-76, 2011.
- ALONSO, M. Conceptual possibilities for extending the particle size range of a differential mobility analyzer using longitudinal and transversal electrodes. *Journal of Aerosol Scienc*, 2006. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2006.01.012.
- ALSHARIFI, T.; CHEN, D.-R. On the design of miniature parallel-plate differential mobility classifiers. *Journal of Aerosol Science*, 121, 1–11, 2018. DOI:10.1016/j.jaerosci.2018.04.003.
- 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.
- BASTOS, R. M. P. *Nanotecnologia: Uma Revolução no Desenvolvimento de Novos Produtos*. Juiz de Fora, 2006.
- BATISTA, R. S.; SILVA, L. M.; SOUZA, R. R. M.; PRADO, H. J. P.; OLIVEIRA, A. L. Nanociência e Nanotecnologia como Temáticas para Discussão de Ciência, Tecnologia, Sociedade e Ambiente. *Ciência & Educação*, v. 16, n. 2, p. 479-490, 2010. DOI: 10.1590/S1516-73132010000200014.
- BAUMGARD, K. J.; KITTELSON, D. B. The influence of a ceramic particle trap on the size distribution of Diesel particles. 1985. SAE 85009.
- BISKOS, G. Theoretical and Experimental Investigation of the Differential Mobility Spectrometer. Tese (Doutorado), Universidade de Cambridge, 2004.
- BOUZA, M.; VIDAL, S. L.; PISONERO, J.; BORDEL, J. P.; PEREIRO, R.; MEDEL, A. S. Characterization of a new mobility separation tool: HRIMS as differential mobility analyzer. Elsevier B.V. *Talanta*, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.06.073>.
- BURYAKOV, I.A.; KRYLOV, E.V.; SOLDATOV, V.P. Inventor's Certificate of USSR No. 1485808, G01N27/62, 1989.
- BURYAKOV, I.A.; KRYLOV, E.V.; NAZAROV, E.G.; RASULEV, U.Kh. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 128 (1993) 143. DOI: 10.1016/0168-1176(93)87062-W.
- BUSHAN, B. *Springer Handbook of Nanotechnology*. First Edition, New York, Springer Verlag, 2004.

CAI, R.; CHEN, D.; HAO, J.; JIANG, J. A Miniature Cylindrical Differential Mobility Analyzer for sub-3 nm Particle Sizing. *Journal of Aerosol Science*, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.01.004>.

CAMARGO, E.C.M. Estudo do Desempenho de um Analisador de Mobilidade Elétrica de Nanopartículas. Universidade Federal de Uberlândia, 2015, Brasil. Dissertação de Mestrado.

CHEN, D. R.; PUI, D. Y. H.; HUMMES, D.; FISSAN, H.; QUANT, F. R.; SEM, G. J. Nanometer differential mobility analyzer: design and numerical modeling. AAAR Orlando, FL., 1996.

CHEN, D. R.; PUI, D. Y. H.; HUMMES, D.; FISSAN, H.; QUANT, F. R.; SEM, G. J. Design and Evaluation of a Nanometer Aerosol Differential Mobility Analyzer (Nano-DMA). AAAR Orlando, FL., 1997.

CHEN, D. R.; PUI, D. Y. H.; HUMMES, D.; FISSAN, H.; QUANT, F. R.; SEM, G. J. Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (nano-DMA). *Journal of Aerosol Science*, v. 29(5/6), p. 497-509, 1998. DOI: 10.1016/S0021-8502(97)10018-0.

COSTA, A. A.; PAULIQUEVIS - JÚNIOR, T. M. Aerossóis Atmosféricos e Nuvens. Primeiro Relatório de Avaliação Nacional, São Paulo. USP, 2014.

DALCIN, M.G. Geração de nanopartículas monodispersas em correntes gasosas. Universidade Federal de Uberlândia, 2013, Brasil. Tese de Doutorado.

DEB, K. Multi-Objective Optimization using Evolutionary Algorithms. Editora Wiley, 2001, 518 páginas.

DULLIEN, F. A. L. Introduction to industrial gás cleaning, Academic Press, Inc. San Diego, 285p, 1989.

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

FEITOSA, N. R. Desempenho de meios filtrantes na remoção de partículas manométricas de aerossóis. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2009.

FERREIRA, A.J.; CEMLYN-JONES, J.; CORDEIRO, C. R. Nanoparticles, nanotechnology and pulmonary nanotoxicology. *Revista Portuguesa de Pneumologia*, v.19, n.1; p. 28-37, 2013. DOI: 10.1016/j.rppneu.2012.09.003.

FIERZ, M.; SCHERRER, L.; BURTSCHER, H. Real-time measurement of aerosol size distributions with an electrical diusion battery. *Journal of Aerosol Science*, v. 33, p. 1049-1060, 2002. DOI: 10.1016/S0021-8502(02)00057-5.

FIGUEIREDO, M. Medição/Detecção de Nanopartículas Suspensas no Ar Ambiente. *Enciclopédia Biosfera*, Centro Científico Conhecer, Goiânia, v.8, n.15; p. 1845-1865, 2012.

FISSAN, H.; HUMMES, D.; STRATMANN, F.; BÜSCHER, P.; NEUMANN, S.; PUI, D. Y. H.; CHEN, D. Experimental Comparison of Four Differential Mobility Analyzers for Nanometer Aerosol Measurements. *Aerosol Science and Technology*, 1996. DOI: 10.1080/02786829608965347.

FLAGAN, R. C. Differential Mobility Analysis of Aerosols: A Tutorial. *KONA Powder and Particle Journal* n.26, 2008.

FRONZA, T.; GUTERRES, S.; POHLMANN, A.; TEIXEIRA, H. *Nanocosméticos: em direção ao estabelecimento de marcos regulatórios*. Porto Alegre: Gráfica UFRGS, 2007.62p.

FUCHS, N. A. *The Mechanics of Aerosols*. [S.l.: s.n.], 1964.

GALEMBECK, F. *Nanotecnologia e suas aplicações*. Academia Brasileira de Ciências, 2014.

GIMÉNEZ, V. M. M.; ROSO, M. B. R.; CAMARGO, A. B.; KASSUHA, D.; MANUCHA, W. Nanotecnología, un nuevo paradigma en el tratamiento de la aterosclerosis. *Clin. Investig. Arterioscler*, 2016a. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arteri.2016.09.002>.

GIMÉNEZ, V. M. M.; KASSUHA, D.; MANUCHA, W. La nanotecnología ofrece un enfoque terapéutico prometedor para el tratamiento de la hipertensión. *Hipertens Riesgo Vasc.*, 2016b. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hipert.2016.11.002>.

GOMES, R. C.; PASTORE, V. A. A.; MARTINS, O. A.; BIONDI, G. F. Aplicações da nanotecnologia na indústria de alimentos. Uma Revisão. *Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal*, v.9, n.1, p. 1-8, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.5935/1981-2965.20150001>.

GOMES, T. L. C. *Produção de Nanopartículas Monodispersas em Aerossóis utilizando Separação em Campo Elétrico*. Universidade Federal de Uberlândia, 2018, Brasil. Dissertação de Mestrado.

GORSHKOV, M.P. Inventor's Certificate of USSR N^o.966583, G01N27/62, 1982.

HIA, J.; NASIR, A. Photonanodermatology: the interface of photobiology, dermatology and nanotechnology. *Photodermatology, Photoimmunology & Photomedicine*, v.27, p.2-9, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0781.2010.00536.x>.

HINDS, W. C. *Aerosol Technology*. Wiley, New York, 1982.

HINDS, W. C. *Aerosol Technology: properties, behavior and measurement of airborne particles*. 2. ed., New York: John Willey & Sons, 1999, p.483.

INTRA, P.; TIPPAYAWONG, N. Brownian diffusion effect on nanometer aerosol classification in electrical mobility spectrometer. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineering*, 2008.

JACOBSON, M. Z. Strong Radiative Heating due to the Mixing State of Black Carbon in Atmospheric Aerosols. *Nature*, v.409, p.695-697, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1038/35055518>.

JOHNSON, T. An engine exhaust particle sizer spectrometer for transient emission particle measurements. In: 7th ETH Conference on Combustion Generated Particles. [S.l.: s.n.], 2003.

KASPER, M.; MATTER, U.; BURTSCHER, H. NanoMet: On-line characterization of nanoparticle size composition. 2000. SAE-2000-01-1998.

KESKINEN, J.; PIETARINEN, K.; LEHTIMÄKI, M. Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science*, v. 23, p. 353-360, 1992. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(92\)90004-F](https://doi.org/10.1016/0021-8502(92)90004-F).

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

KRYLOV, E.V.; NAZAROV, E.G.; MILLER, R.A. Differential mobility spectrometer: Model of operation. *International Journal of Mass Spectrometry*, 266(1-3), 76–85. doi:10.1016/j.ijms.2007.07.003.

LIMA, R. M. G. Avaliação da Solubilidade em Líquido Pulmonar Simulado dos Metais Presentes no Rejeito Gerado por uma Indústria Metalúrgica de Zinco. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.

LIU, B.; PUI, D. Equilibrium bipolar charge distribution of aerosols. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 49, p. 305 - 312, 1974. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90366-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90366-X).

LONGO, E. Nanotecnologia. Anais da 56ª Reunião Anual da SBPC, Cuiabá, 2004.

LOZANO, P. M.; MORA, J. F. Resolution improvements of a nano-DMA operating transonically. *Aerosol Science*, p. 500-512, 2005. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2005.05.009.

MARIAM, J. M.; KHANDARE, P.; KOLI, A.; KHAN, A.; SAPRA, B. K. Influence of sheath air humidity on measurement of particle size distribution by scanning mobility particle sizer. *Journal of Aerosol Science*, 111, 18–25, 2017. DOI:10.1016/j.jaerosci.2017.05.005.

MARICQ, M. M.; PODSIADLIK, D. H.; CHASE, R. E. Size distributions of motor vehicle exhaust pm: A comparison between elpi and smps measurements. *Aerosol Science and Technology*, v. 33, p. 239-260, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1080/027868200416231>.

MARJAMÄKI, M. Performance evaluation of the electrical low-pressure impactor (ELPI). *Journal of Aerosol Science*, v. 31, p. 249-261, 2000. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(99\)00052-X](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(99)00052-X).

MARPLE, V. A.; RUBOW, K. L.; BEHM, S. M. A micro-orifice uniform deposit impactor (moudi): Description, calibration, and use. *Aerosol Science and Technology*, v. 14, p. 434-446, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1080/02786829108959504>.

MARQUES, E. F. Da nanociência à nanotecnologia: A realidade do futuro. *Revista de Ciência Elementar*, v.2, n.3, 2014.

MATHEW, J.; JOY, J.; GEORGE, S. C. Potential applications of nanotechnology in transportation: A review. *Journal of King Saud University - Science*. 2018. DOI:10.1016/j.jksus.2018.03.015.

MATOS, L.; SANTOS, P.; BARBOSA, F. *As nanopartículas em Ambientes Ocupacionais*. São Mamede de Infesta, Portugal, 2011.

NETO, L. M. Aspectos da Nanotecnologia e suas potencialidades no Agronegócio. Lançamento do Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio – LNNA, São Carlos, 2006.

PUI, D.Y.H; CHEN, D.R., Nanometer particles: a new frontier for multidisciplinary research. *Journal of Aerosol Science*, v.28, nº 4, p. 539 –554, 1997. DOI: [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>.

RAMECHECANDANE, S.; BEGHEIN, C.; ALLARD, F.; BOMBARDIER, P. Modelling ultrafine/nano particle dispersion in two differential mobility analyzers (M-DMA and L-DMA). *Building and Environment*, 2011. DOI: 10.1016/j.buildenv.2011.05.005.

SCHMIDT-OTT; SIEGMANN, H. C. *Method for charging particles suspended in gases*. 1986.

SEINFELD, J. H. *Atmospheric chemistry and physics of air pollution*. Universidade de Michigan. Wiley, 1986.

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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.09.008>.

STOLZENBURG, M. R.; SCHECKMAN, J. H. T.; ATTOUI, M.; HAN, H. S.; MCMURRY, P. H. Characterization of the TSI Model 3086 Differential Mobility Analyzer for Classifying Aerosols down to 1 nm. *Aerosol Science and Technology*, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/02786826.2018.1456649>.

TAMMET, H.; MIRE, A.; TAMM, E. Electrical aerosol spectrometer of tartu university. *Journal of Aerosol Science*, v. 29, p. S427-S428, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(98\)00595-3](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(98)00595-3).

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

TAVAKOLI, F.; OLFERT, J. Determination of particle mass, effective density, mass–mobility exponent, and dynamics shape factor using an aerodynamic aerosol classifier and a differential mobility analyzer in tandem. *Journal of Aerosol Science*, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2014.04.010>.

TOWNSEND, J. S. The diffusion of ions into gases. *Philosophical Transactions A*, v. 193, p. 129-158, 1899.

VICENTE, R. Determinação, pelo Método da Chama de Sódio, da Eficiência de Filtros Absolutos de Ar, para Retenção de Aerossóis. Universidade de São Paulo, 1980, Brasil. Dissertação de Mestrado.

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

ZHANG, S. H.; AKUTSU, Y.; RUSSELL, L.M.; FLAGAN, R.C.; SEINFELD, J.H. Radial differential mobility analyzer. *Aerosol Sci. Technol.*, 23(3), pp.357–372, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1080/02786829508965320>.

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

WHITBY, K. T.; CLARK. Electric aerosol particle counting and size distribution measuring system for the 0.015 to 1 um size range. *Tellus*, v. 18, p. 573-586, 1966. DOI: <https://doi.org/10.3402/tellusa.v18i2-3.9340>.

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