



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA

Geração de nanopartículas monodispersas em correntes gasosas

Maurielem Guterres Dalcin

Uberlândia
2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA

Geração de nanopartículas monodispersas em correntes gasosas

Maurielem Guterres Dalcin

Tese de Doutorado apresentada 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, Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia
2013

- G983g 2013 Guterres Dalcin, Maurielem, 1983-
Geração de nanopartículas monodispersas em correntes
gasosas / Maurielem Guterres Dalcin. - 2013.
128 f. : il.
Orientador: João Jorge Ribeiro Damasceno.
Coorientador: Fábio de Oliveira Arouca.
Tese (doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia, Pro-
grama de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.
1. Engenharia química - Teses. 2. Nanopartículas - Teses.
3. Aerossóis - Teses. I. Damasceno, João Jorge Ribeiro. II. Arou-
ca, Fábio de Oliveira, 1977- III. Universidade Federal de Uber-
lândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
IV. Título.

Geração de nanopartículas monodispersas em correntes gasosas

Tese de Doutorado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química em 31/08/2013.

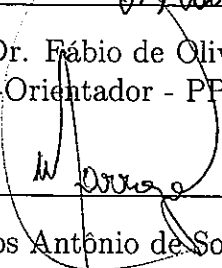
BANCA EXAMINADORA



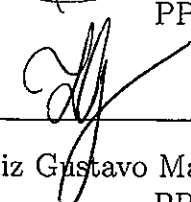
Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno
Orientador - PPG-EQ/UFU



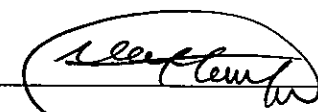
Prof. Dr. Fábio de Oliveira Arouca
Co-Orientador - PPG-EQ/UFU



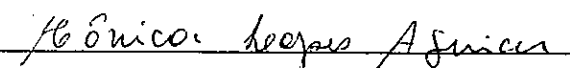
Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo
PPG-EQ/UFU



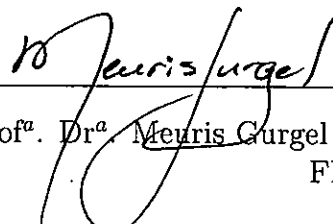
Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira
PPG-EQ/UFU



Prof. Dr. Valder Steffen Júnior
PPG-EM/UFU



Profª. Drª. Mônica Lopes Aguiar
DEQ/UFSCAR



Profª. Drª. Meuris Gurgel Carlos da Silva
FEQ/UNICAMP

Dedicatória

A todos os que souberam me incentivar com um abraço, uma palavra amiga ou até mesmo com o silêncio nesta longa jornada, em especial aos meus pais *Mauri Dalcin* e *Neí Guterres Dalcin*.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço a Deus por tudo, ele mais do que ninguém é o grande engenheiro de nossas vidas. Ainda que coisas inesperadas aconteçam, nada é por acaso, Ele sempre sabe o porquê. É preciso entendimento para perceber a perfeição da vontade superior.

Gostaria de agradecer a meus pais Mauri e Neí que, independente de qualquer coisa, sempre acreditaram em mim e estiveram ao meu lado, mesmo quando os ventos eram contrários.

Aos professores Fábio e Damasceno agradeço pela confiança, pelos ensinamentos, pelos conselhos bastante valiosos e por todos os esforços empenhados nesta tese, que não foram poucos e tão imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Ao meu amigo Deivid Marques Nunes que foi meu grande parceiro nessa jornada e peça-chave no desenvolvimento desta tese.

Ao meu namorado Vinício Dias Ferreira pelo amor, companheirismo e amizade de sempre.

À Priscila Barros por toda a ajuda em São Carlos, fundamental para a realização deste trabalho.

Agradeço a minha amiga Nádia por toda a ajuda no Latex e pela paciência que teve comigo. Às minhas amigas Betânia, Carla e Cida pela ajuda e belas palavras de apoio. À Janaína, Francielle, Bruno, Hélio, Aline, Gustavo, Wesley, Bruna, Larissa, Líbia, Henrique, Magno, Wilson, Thamayne e todos aqueles que porventura eu tenha esquecido de citar, pela lealdade e pelo ombro amigo. Não tenho dúvidas de que amigos são irmãos que podemos escolher.

Aos professores Marcos Antônio Barrozo, Luiz Gustavo Vieira e Luis Cláudio Lopes por toda a ajuda.

À professora Rosenda Valdés Arencibia da Faculdade de Engenharia Mecânica por todo o apoio e suporte na área de metrologia.

Ao técnico administrativo Rubens Aparecido Assunção da Engenharia Elétrica por todo

o apoio e suporte com a fonte de alta tensão.

Ao José Lucas Mognon pelos desenhos da unidade e do DMA no software Solidworks.

Aos alunos de Iniciação Científica Carolina e Amauri por toda a ajuda e empenho.

À Cleuzilene Silva por toda a ajuda e amizade.

Aos secretários Gabriel, Silvino e Cecília por seu profissionalismo e por sua amizade.

Ao Humberto e ao Ulisses da Oficina Mecânica da FEQUI por toda a ajuda e empenho no DMA, ao Paulo pela ajuda na instalação de *software*.

Este foi um trabalho que alguém acreditou e que muitos colaboraram para a sua realização. Agradeço a todos imensamente por permitirem que eu chegasse até aqui e fizesse o melhor que poderia fazer. A vocês meu eterno muito obrigada.

“A fé e a razão caminham juntas, mas a fé vai mais longe”.

(Santo Agostinho)

SUMÁRIO

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	x
Nomenclatura	xi
Resumo	xv
Abstract	xvii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Nanopartículas	7
2.1.1 Aplicações das nanopartículas	8
2.1.2 Efeitos nocivos	10
2.2 Propriedades do aerossol	11
2.2.1 Propriedades do gás	12
2.2.2 Gases ionizados	14
2.2.3 Propriedades das Partículas do Aerossol	17
2.2.4 Carregamento elétrico de partículas de aerossóis	23
2.3 Classificação por mobilidade elétrica	38

2.3.1	Teoria	38
2.3.2	A função transferência	40
2.3.3	Tempo de residência	40
2.3.4	Função de Transferência do classificador DMS	41
2.3.5	Resolução de classificação	42
2.4	Espectrômetros de aerossóis	43
2.4.1	Classificador de partículas por mobilidade de varredura (Scanning Mobility Particle Sizer-SMPS)	44
2.4.2	Analizador de aerossol elétrico (Electrical Aerosol Analyser-EAA)	46
2.4.3	Espectrômetro de aerossol elétrico da Universidade de Tartu (Electrical Aerosol Spectrometer-EAS)	47
2.4.4	Classificador de partículas por máquina de exaustão (Engine Exhaust Particle Sizer-EEPS)	48
2.4.5	Espectrômetro de aerossol rápido (Fast Aerosol Spectrometer-FAS)	48
2.4.6	Espectrômetro de mobilidade diferencial (Differential Mobility Spectrometer-DMS)	51
2.4.7	Outros instrumentos de amostragem	53
3	Memória de cálculo	60
3.1	Componentes da velocidade da partícula	60
3.1.1	Axial ($\overline{u}$)	60
3.1.2	Radial ($\overline{v}$)	61
3.2	Cálculo do diâmetro das partículas no aerossol monodisperso	62
4	Materiais e Métodos	66
4.1	Analizador de Mobilidade Diferencial (DMA)	68
4.2	Mini compressor de ar	70
4.3	Fonte neutralizadora	71
4.4	Secador de difusão	71
4.5	Filtros de purificação de ar	72
4.6	Medidores de vazão	73

4.7	Fonte de alta tensão	73
4.8	Atomizador	74
4.9	Compressor de ar	75
4.10	Contador de Partículas por Condensação (CPC)	75
4.11	Geração de aerossol	75
4.12	Medição da espessura da fenda de classificação do DMA	76
4.13	Dependência da concentração de partículas no aerossol com a concentração da solução salina	76
4.14	Estudo do comportamento da geração do atomizador comercial	76
4.15	Estudo do comportamento dos DMAs empregando o atomizador comercial	77
5	Resultados e Discussão	78
5.1	Ajuste do DMA	78
5.2	Projeto do DMA	80
5.3	Testes preliminares	82
5.4	Estudo do comportamento do SMPS empregando o atomizador comercial	84
5.5	Estudo do comportamento do DMA empregando o atomizador comercial	85
5.5.1	Vazão de partículas monodispersas ou aerossol classificado	85
5.5.2	Vazão de excesso ou vazão de partículas não classificadas	87
5.6	Análise do balanço de distribuição de cargas	88
5.7	Dificuldades do projeto	92
6	Considerações finais	94
	Referências Bibliográficas	106

LISTA DE FIGURAS

2.1	Esquema do sistema respiratório [Hinds (1999) <i>apud</i> Steffens (2007)]	11
2.2	Análise das forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sob a ação da gravidade [Vivas (2007)]	18
2.3	Análise das forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sobre a ação de uma força elétrica [Vivas (2007)]	20
2.4	Representação esquemática da função transferência de classificação. Círculos sólidos representam partículas na amostra de aerossol que são coletadas no sensor (área cinza no eletrodo superior) enquanto linhas tracejadas denotam partículas que chegam antes ou depois do ponto de coleta [Biskos (2004)]	40
3.1	Área útil dentro do DMA	61
3.2	Distribuição de vazões dentro do DMA	62
4.1	Unidade experimental de classificação de nanopartículas	67
4.2	Unidade de nanopartículas FEQUI/UFU	68
4.3	DMA na unidade experimental	69
4.4	Vista interna do DMA	70
4.5	Mini compressor de ar	71
4.6	Fonte neutralizadora	71
4.7	Secador de difusão	72
4.8	Filtros de purificação de ar	72

4.9	Rotâmetros	73
4.10	Fonte de alta tensão CC	73
4.11	Atomizador comercial	74
5.1	Em sentido horário: parte superior do DMA com o eletrodo rosqueado, vista inferior da parte superior do DMA sem o eletrodo e borracha de vedação, base do DMA e eletrodo interno	79
5.2	Aumento da amplitude da corrente monodispersa em função da tensão . .	80
5.3	Aumento da banda de diâmetros como função de $d_p=f(V)$	81
5.4	Mobilidade elétrica das partículas em função do diâmetro para diferentes cargas	81
5.5	Distribuição de probabilidades de cargas em função do diâmetro das partículas	82
5.6	Fator de escorregamento de Cunningham em função de d_p	82
5.7	Concentração de partículas no aerossol em função da concentração de sal na solução do atomizador	83
5.8	Comportamento da alimentação para as 5 concentrações estudadas	83
5.9	Resultados experimentais com os respectivos ajustes para cada concentração salina usada no SMPS	85
5.10	Resultados experimentais com os respectivos ajustes para cada concentração salina usada na corrente monodispersa do DMA	87
5.11	Resultados experimentais com os respectivos ajustes para cada concentração salina usada na corrente de excesso do DMA	88
5.12	Classificação de nanopartículas por mobilidade elétrica, onde as esferas azuis correspondem às nanopartículas com cargas positivas, as esferas verdes às nanopartículas neutras e as esferas pretas às nanopartículas com cargas negativas	89
5.13	Comparação do Balanço de Distribuição de Cargas com os resultados experimentais para cada concentração salina utilizada na corrente monodispersa	90
5.14	Comparação do Balanço de Distribuição de Cargas com os resultados experimentais para cada concentração salina utilizada na corrente de excesso	91

LISTA DE TABELAS

2.1	Distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann sobre partículas de aerossol [Vivas (2007)]	26
2.2	Coeficientes do modelo de distribuição bipolar (para Equação 2.70) [Biskos (2004)]	35
2.3	Distribuição de cargas em partículas bipolarmente carregadas [Biskos (2004)]	35
4.1	Relação entre pressão de entrada e taxa de saída de aerossol	74
5.1	Medidas da espessura da fenda do DMA	79
5.2	Valores das constantes para a Equação (5.1)	84
5.3	Valores das constantes para a Equação (5.2)	86
5.4	Valores das constantes para a Equação (5.3)	88

NOMENCLATURA

Os símbolos utilizados neste trabalho foram:

a	raio da partícula	$M^0L^1T^0$
$a_i(n)$	coeficiente de aproximação	$M^0L^0T^0$
A	área útil da seção transversal do DMA	$M^0L^2T^0$
A_2	área da seção transversal do cilindro externo	$M^0L^2T^0$
A_1	área da seção transversal do cilindro interno	$M^0L^2T^0$
b	parâmetro de colisão	$M^0L^0T^0$
b_m	parâmetro de colisão mínimo	$M^0L^0T^0$
B	mobilidade mecânica	$M^{-1}L^0T^1$
c	velocidade molecular	$M^0L^1T^{-1}$
c_m	velocidade molecular mais provável	$M^0L^1T^{-1}$
c_{rms}	velocidade raiz quadrada média	$M^0L^1T^{-1}$
$\bar{c}$	velocidade média das moléculas	$M^0L^1T^{-1}$
$\bar{c}_i$	velocidade média dos íons	$M^0L^1T^{-1}$
$\bar{c}_{i,a}$	velocidade relativa dos íons com as moléculas de gás	$M^0L^1T^{-1}$
$\bar{c}_p$	velocidade térmica média da partícula	$M^0L^1T^{-1}$
C_c	fator de escorregamento de Cunningham	$M^0L^0T^0$
C^*	fator de escorregamento de Cunningham na fenda	$M^0L^0T^0$
C_1	limite inferior/fator de escorregamento de Cunningham	$M^0L^0T^0$
C_2	limite superior/fator de escorregamento de Cunningham	$M^0L^0T^0$
d_p	diâmetro da partícula	$M^0L^1T^0$
d_{qe}	diâmetro equivalente de carregamento	$M^0L^1T^0$
dx_{rms}	deslocamento líquido	$M^0L^1T^0$
D	lacuna entre os dois cilindros do anel	$M^0L^1T^0$
D_i	coeficiente de difusão dos íons	$M^0L^2T^{-1}$
D_p^*	diâmetro da partícula na fenda	$M^0L^1T^0$
D_{p1}	limite inferior do diâmetro da partícula	$M^0L^1T^0$
D_{p2}	limite superior do diâmetro da partícula	$M^0L^1T^0$
e	carga fundamental do elétron	$M^0L^0T^0C^1$

(*Continua na próxima página*)

E	campo elétrico	$M^1L^1T^{-2}C^{-1}$
E_r	componente radial do campo elétrico	$M^1L^1T^{-2}C^{-1}$
E_z	componente axial do campo elétrico	$M^1L^1T^{-2}C^{-1}$
E_0	correção de ordem zero para a Equação (2.59)	$M^0L^0T^0$
E_1	correção de primeira ordem para a Equação (2.59)	$M^0L^0T^0$
$f(n)$	função da equação de Wiedensohler	$M^0L^0T^0$
f_{in}	entrada da função transferência	$M^0L^0T^0$
f_{trans}	probabilidade de transferência	$M^0L^0T^0$
F	força de interação íon-partícula da Equação (2.54)	$M^1L^1T^{-2}$
F_D	força de arraste	$M^1L^1T^{-2}$
F_E	força elétrica	$M^1L^1T^{-2}$
F_G	força da gravidade	$M^1L^1T^{-2}$
G	fator geométrico	$M^0L^0T^0$
$I(\gamma)$	fator geométrico do DMA da Equação (2.83)	$M^0L^0T^0$
J_n	fluxo de íons para a partícula	$M^0L^3T^{-1}$
$J(r)$	fluxo de íons em uma superfície esférica	$M^0L^1T^{-1}$
k	constante de Boltzmann	$M^1L^2T^{-2}\theta^{-1}$
Kn	número de Knudsen	$M^0L^0T^0$
Kn_e	número de Knudsen efetivo	$M^0L^0T^0$
l	comprimento do anel	$M^0L^1T^0$
L	razão do diâmetro polar sobre o equatorial na Equação (2.64)	$M^0L^0T^0$
L	distância da entrada do aerossol até a fenda de classificação	$M^0L^1T^0$
L_e	comprimento de entrada requerido	$M^0L^1T^0$
m	massa das moléculas	$M^1L^0T^0$
m_i	massa dos íons	$M^1L^0T^0$
m_a	massa das moléculas de gás	$M^1L^0T^0$
$m_{i,a}$	massa reduzida do sistema	$M^1L^0T^0$
n	número de cargas elementares do íon	$M^0L^0T^0C^1$
N	concentração numérica das moléculas	$M^0L^{-3}T^0$
N_a	concentração de gás de fundo	$M^0L^{-3}T^0$
N_it	parâmetro de carregamento	$M^0L^{-3}T^1$
$N_{p,n}$	concentração numérica das partículas com n cargas	$M^0L^{-3}T^0$
P'	pressão	$M^1L^{-1}T^{-2}$
Q	vazão volumétrica	$M^0L^3T^{-1}$
Q_m	vazão de saída para a Equação (2.90)	$M^0L^3T^{-1}$
Q_s	vazão de ar invólucro para a Equação (2.90)	$M^0L^3T^{-1}$
Q_t	vazão total	$M^0L^3T^{-1}$
Q_{ex}	vazão de excesso de saída	$M^0L^3T^{-1}$
Q_{sh}	vazão de invólucro de entrada	$M^0L^3T^{-1}$
Q_{mono}	vazão de aerossol monodisperso de saída	$M^0L^3T^{-1}$
Q_{poli}	vazão de aerossol polidisperso de entrada	$M^0L^3T^{-1}$
r_2	raio do cilindro externo	$M^0L^1T^0$
r_1	raio do cilindro interno	$M^0L^1T^0$
R	resolução de classificação	$M^0L^0T^0$
R_{nd}	resolução não difusiva	$M^0L^0T^0$
R_{diff}	resolução difusiva	$M^0L^0T^0$

(*Continua na próxima página*)

Re	número de Reynolds	$M^0L^0T^0$
S	constante de Sutherland	$M^0L^0T^0$
t	tempo de residência para a Equação (2.91)	$M^0L^0T^1$
t_f	tempo que a partícula leva para percorrer a distância L	$M^0L^0T^1$
t_r	tempo que a partícula leva para ir de r_2 a r_1	$M^0L^0T^1$
u	razão do diâmetro do cilindro interior/exterior da Equação (2.11)	$M^0L^0T^0$
$\bar{u}$	velocidade axial média da partícula	$M^0L^1T^{-1}$
u_r	componente radial da velocidade de escoamento	$M^0L^1T^{-1}$
u_z	componente axial da velocidade de escoamento	$M^0L^1T^{-1}$
$\bar{U}$	velocidade de escoamento (axial) média da Equação (2.11)	$M^0L^1T^{-1}$
$\bar{v}$	velocidade radial média da partícula	$M^0L^1T^{-1}$
v	velocidade das moléculas	$M^0L^1T^{-1}$
v_T	velocidade terminal	$M^0L^1T^{-1}$
v_{TE}	velocidade eletrostática terminal	$M^0L^1T^{-1}$
v_{TS}	velocidade de sedimentação terminal	$M^0L^1T^{-1}$
V	tensão na haste central	$M^1L^{-1}T^{-2}$
Z	mobilidade elétrica	$M^1L^2T^{-3}C^1$
Z_i	mobilidade elétrica dos íons	$M^1L^2T^{-3}C^1$
Z_p^*	mobilidade elétrica da partícula na fenda	$M^1L^2T^{-3}C^1$
Z_{p1}	limite inferior da mobilidade elétrica da partícula	$M^1L^2T^{-3}C^1$
Z_{p2}	limite superior da mobilidade elétrica da partícula	$M^1L^2T^{-3}C^1$
$\bar{Z}_p$	mobilidade elétrica adimensional	$M^0L^0T^0$
β	parâmetro de fluxo adimensional	$M^0L^0T^0$
β_n	coeficiente de combinação dos íons com partículas	$M^0L^3T^{-1}$
γ	probabilidade de um íon entrar na esfera limite	$M^0L^0T^0$
γ	fator geométrico do DMA da Equação (2.81)	$M^0L^0T^0$
δ	raio da esfera limite	$M^0L^1T^0$
δ	parâmetro de fluxo adimensional da Equação (2.74)	$M^0L^0T^0$
δ_D	função delta de Dirac	$M^0L^0T^0$
ΔP	diferença de pressão ao longo do dispositivo	$M^1L^{-1}T^{-2}$
ΔZ_p	largura da banda de mobilidade	$M^1L^2T^{-3}C^1$
ϵ	constante dielétrica	$M^0L^0T^0$
ϵ_0	permissividade do vácuo	$M^{-1}L^{-3}T^2C^2$
$\epsilon_{i,a}$	fator de correção	$M^0L^0T^0$
$\epsilon(x)$	função erro	$M^0L^0T^0$
η	viscosidade dinâmica	$M^1L^{-1}T^{-1}$
η_r	viscosidade dinâmica à temperatura de referência T_r	$M^1L^{-1}T^{-1}$
κ	parâmetro força imagem	$M^0L^0T^0$
κ	fator geométrico do DMA da Equação (2.82)	$M^0L^0T^0$
λ	caminho livre médio	$M^0L^1T^0$
λ_i	caminho livre médio dos íons	$M^0L^1T^0$
λ_p	caminho livre médio de uma partícula	$M^0L^1T^0$
λ_r	caminho livre médio nas condições de referência P_r e T_r	$M^0L^1T^0$
μ	viscosidade do fluido	$M^1L^{-1}T^{-1}$
ρ	densidade do gás	$M^1L^{-3}T^0$
ρ_p	densidade da partícula	$M^1L^{-3}T^0$

(*Continua na próxima página*)

σ	diâmetro da esfera rígida	$M^0L^1T^0$
$\sigma_{i,i}$	diâmetro de colisão iônico	$M^0L^1T^0$
$\sigma_{i,a}$	diâmetro de colisão binária	$M^0L^1T^0$
$\bar{\sigma}$	deslocamento difusional adimensional	$M^0L^0T^0$
τ	tempo médio entre colisões sucessivas	$M^0L^0T^1$
$\tau_{i,a}$	tempo médio entre colisões sucessivas de íons/moléculas de gás	$M^0L^0T^1$
τ_p	tempo de relaxação da partícula	$M^0L^0T^1$
τ_s	tempo de relaxação do sistema	$M^0L^0T^1$
ν	frequência de colisão das moléculas	$M^0L^{-4}T^0$
$\nu_{i,i}$	frequência de colisão íon-íon	$M^0L^{-4}T^0$
$\nu_{i,a}$	frequência de colisão íon-molécula de gás	$M^0L^{-4}T^0$
ϕ	potencial adimensional na superfície da partícula	$M^0L^0T^0$
$\phi(r)$	potencial à distância r	$M^0L^1T^{-1}$
ψ_{in}	direção de entrada da partícula	$M^0L^0T^0$
ψ_{out}	direção de saída da partícula	$M^0L^0T^0$
Ω	função transferência	$M^0L^0T^0$
$\#$	número de partículas	$M^0L^{-3}T^0$

As siglas usadas nesta tese são:

<i>ATOFMS</i>	Espect. de massa de aer. tempo de voo (Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer)
<i>CPC</i>	Contador de partículas por condensação (Condensation Particle Counter)
<i>DB</i>	Bateria de difusão (Diffusion Battery)
<i>DMA</i>	Analisador de Mobilidade Diferencial (Differential Mobility Analyzer)
<i>DMPS</i>	Amostrador de Part. por Mob. Diferencial (Differential Mobility Particle Sizer)
<i>DMS</i>	Espectrômetro de Mobilidade Diferencial (Differential Mobility Spectrometer)
<i>EAA</i>	Analisador de Aerossol Elétrico (Electrical Aerosol Analyzer)
<i>EAD</i>	Detector de aerossol elétrico (Electrical Aerosol Detector)
<i>EAS</i>	Espectrômetro de Aerossol Elétrico (Electrical Aerosol Spectrometer)
<i>EEPS</i>	Classificador de part. por máquina de exaustão (Engine Exhaust Particle Sizer)
<i>ELPI</i>	Impactador de baixa pressão eletrostático (Electrical Low Pressure Impactor)
<i>FAS</i>	Espectrômetro de Aerossol Rápido (Fast Aerosol Spectrometer)
<i>MOUDI</i>	Impactador de dep. unif. de micro-orifício (Micro-orifice Uniform Deposit Impactor)
<i>SMPS</i>	Amostrador de Partículas por Mobilidade (Scanning Mobility Particle Sizer)

RESUMO

DMA ou Analisador de Mobilidade Diferencial é um equipamento usado para classificar nanopartículas carregadas eletricamente baseado na capacidade das mesmas em serem atraídas por um campo elétrico. Ou seja, partindo-se de um aerossol polidisperso com partículas que possuem diâmetros de diferentes tamanhos, obtém-se um aerossol monodisperso com tamanho de partículas de diâmetros semelhantes, via classificação por mobilidade elétrica. Isto é de grande interesse tecnológico e comercial, considerando-se a ampla variedade de produtos que estão sendo disponibilizados no mercado que apresentam em sua composição nanopartículas de diferentes composições químicas. No entanto nanopartículas podem oferecer risco potencial à saúde dos seres humanos se estiverem presentes no ar atmosférico em concentrações elevadas, e a disposição destas também deve ser motivo de estudo. A classificação por mobilidade elétrica consta de 4 partes principais: a geração de nanopartículas que é onde as mesmas são produzidas (neste trabalho foi usado NaCl como fonte de partículas), o carregador que confere carga às partículas, o classificador eletrostático ou DMA que realiza a separação das partículas por mobilidade elétrica, e o contador de partículas que faz uma análise quantitativa das partículas presentes em ambas as correntes de saída do DMA. Este trabalho teve como intuito projetar e construir um Analisador de Mobilidade Diferencial de baixo custo, bem como montar o aparato experimental para que fosse possível realizar a classificação de nanopartículas. Os resultados preliminares mostraram a influência da concentração salina na quantidade de nanopartículas presentes no aerossol de entrada, e também a pequena oscilação de concentração de partículas na entrada do DMA por um período de um teste completo. Os resultados dos testes no SMPS (Amostrador de Partículas por mobilidade de varredura) da UFSCAR mostraram a distribuição de partículas de entrada para as 5 concentrações usadas, sendo as soluções usadas no SMPS as mesmas utilizadas para gerar o aerossol polidisperso para ser classificado no DMA da FEQUI/UFU. Os resultados obtidos para a corrente de aerossol monodisperso, quando comparados ao balanço de distribuição de cargas proposto para esta corrente, evidenciam um deslocamento destes para a esquerda, que pode ser atribuído a algum parâmetro físico não considerado ou a equipamentos de medição com precisão insuficiente. De maneira adversa, para a corrente de excesso, o balanço de distribuição de cargas representa bem os resultados experimentais mas apresenta diferença significativa na quantidade de partículas quando comparado aos resultados experimentais, que também pode ser atribuído aos mesmos fatores citados para a corrente

de aerossol monodisperso.

Palavras-chave: nanopartículas, mobilidade elétrica, DMA, aerossol monodisperso, carregamento bipolar.

ABSTRACT

DMA or Differential Mobility Analyzer is a device used to classify nanoparticles electrically charged based on the ability the same in being attracted by the electric field. That is, starting with a polydispersed aerosol particles having diameters of different sizes, one obtains monodisperse aerosol with particle size diameters similar electrical mobility via rating. This is of great interest technological and commercial, considering the wide variety of products being made available on the market that have in their composition nanoparticles of different chemical compositions. However nanoparticles may offer a potential risk to human health if present in high concentrations in atmospheric air, and the disposition of these should also be cause for study. The classification by electric mobility consists of 4 main parts: the generation of nanoparticles that is where the same are produced (in this work was used as a source of NaCl particles), the charger which gives charge to particles, DMA or electrostatic classifier that performs separation of particles by electrical mobility and particle counter which makes a quantitative analysis of particles present in both output currents DMA. This study was aimed to design and build a Differential Mobility Analyzer low cost and how to assemble the experimental apparatus so that they could perform the classification of nanoparticles. Preliminary results have shown the influence of salt concentration on the amount of nanoparticles present in the aerosol inlet and also the oscillating particle concentration at the input of DMA over a period of a complete test. The results of the testing SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) showed UFSCAR of the particle distribution of Input to 5 concentrations used, and the solutions used in SMPS used to generate the same polydisperse aerosol to be placed in DMA FEQUI/UFU. The results obtained for the monodisperse aerosol stream when compared to balance load distribution proposed for this current, these show a shift to the left, which can be ascribed to some physical parameter is not considered or measurement equipment accurately enough. Adversely to excess current, the balance of load distribution is very experimental results but significant difference in the amount of particles compared to the experimental results, which can also be assigned the same factors mentioned for the monodisperse aerosol stream .

Keywords: nanoparticles, electric mobility, DMA, monosized aerosol, bipolar charging.

CAPÍTULO 1

Introdução

 Á algumas décadas o mundo vem sofrendo uma intensa industrialização, não sendo apenas oriunda do apelo capitalista que a humanidade vivencia, mas vital para suprir a crescente demanda mundial por bens de consumo. Como consequência disso, as descargas de gases, geração de efluentes e resíduos sólidos também aumentaram - frutos dos processos de transformação em massa - a ponto de interferir na qualidade de vida do homem e no equilíbrio do ecossistema, ainda que medidas preventivas e corretivas fossem timidamente tomadas.

Contudo, nunca foi tão discutida e ratificada a importância de gerir de maneira mais sustentável os processos de transformação como um todo. E isto tem garantido a diminuição de impactos, bem como produzido uma visão positiva dos consumidores em relação àqueles que o fazem. Garantir os bens necessários das gerações atuais sem comprometer o desenvolvimento das gerações futuras, que nada mais é do que o conceito de sustentabilidade tornou-se o principal pilar de toda a cadeia produtiva nos mais diferentes segmentos.

O controle da emissão de particulados no ar atmosférico é sem dúvida uma das principais medidas de preservação ambiental. O material particulado, devido ao seu pequeno tamanho, constitui-se em uma das formas mais danosas à saúde humana por ocasionar um aumento na incidência de doenças respiratórias e alterações na atividade pulmonar [Feitosa (2009)]. De acordo com a United States Environmental Protection Agency (USEPA, 2008), considera-se como material particulado uma mistura complexa de partículas e gotas líquidas muito pequenas, de modo a permanecerem no ar. Podem apresentar, em sua

composição, inúmeras substâncias químicas como ácidos (nitratos e sulfatos), compostos orgânicos, silicones e óxidos metálicos.

Diversas pesquisas na área da epidemiologia e toxicologia atribuem que, quanto menor a dimensão das partículas expostas no ar, maior é a ocorrência de doenças cardio-respiratórias [Huang et al. (2004)]. Partículas menores que $10\ \mu m$ geralmente não são removidas pelo sistema respiratório superior e, por consequência, acabam atingindo os alvéolos pulmonares e a corrente sanguínea - deste fato surgiu o conceito de PM_{10} , que são as partículas respiráveis de alto risco. É notório que a emissão de materiais particulados merece muita atenção, mais ainda aqueles que abrangem faixas nanométricas, como o controle das chamadas partículas respiráveis de alto risco $PM_{2,5}$ - que diz respeito a material particulado com diâmetro menor ou igual a $2,5\ \mu m$ - o que certamente levará à aceleração da tecnologia de medida de partículas ultra-finas [Alley (1998)].

Desta maneira, um grande número de recentes estudos vem demonstrando o risco da exposição às partículas nanométricas, como os de Li e Chen (2011), Kumar et al. (2010), Rodríguez et al. (2012) e Mirme (2011), que ressaltam problemas respiratórios, de pulmão, dentre outros, às pessoas expostas a elas. Estas partículas - juntamente com óxidos de nitrogênio, de enxofre e de carbono - são lançadas na atmosfera de diversas maneiras, como resultado da poluição atmosférica, desenvolvimento urbano, industrial e a crescente utilização de veículos motorizados, o que se reflete cada vez mais em efeitos negativos no equilíbrio dos ecossistemas [Assumpção (2006)].

Quando se fala em material particulado no ambiente, logo surge a definição de aerossol. A atmosfera terrestre é um aerossol, uma mistura de gases e partículas líquidas e sólidas suspensas nela [Fuchs (1964)]. O material particulado de um aerossol atmosférico é constituído por um conjunto de poluentes formado por poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera devido ao seu pequeno tamanho. O material particulado pode também se formar na atmosfera a partir de gases como dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs), que são emitidos principalmente em atividades de combustão, transformando-se em partículas como resultado de reações químicas no ar como descrito em [Cetesb (2008)].

Em contrapartida, existe uma tendência na utilização de partículas de dimensões tão pequenas, advinda das propriedades ópticas, mecânicas, magnéticas e químicas que estas partículas podem apresentar [Chen et al. (1998)] - o aproveitamento destas propriedades em aplicações tecnológicas forma a base da nanotecnologia de materiais. No 7º Seminário Internacional de Nanotecnologia, Sociedade e Meio Ambiente que ocorreu no Rio de Janeiro em novembro de 2011, foram abordados temas do tipo “Nanotecnologias e saúde - usos atuais e nos próximos 10 a 15 anos”, “Nanomedicina: novos sistemas de diagnóstico molecular e aspectos sobre nanotoxicidade”, “Nanotecnologias: experiências

brasileiras em saúde, beleza, alimentos e agricultura”, “Efeitos à saúde de nanomateriais carbonáceos: dos mecanismos às consequências regulatórias” e “Novas tecnologias, ética e sociedade”. Na primeira análise do assunto, pode-se notar a gama de possibilidades de aplicação das nanopartículas e a tendência de sua expansão para as próximas décadas.

Em se tratando de partículas com dimensões tão ínfimas, situação a qual nem mesmo a física clássica consegue descrever com exatidão, percebe-se a extrema facilidade de penetração que elas possuem, devido à sua massa quase desprezível e ao seu tamanho muitas vezes menor que os obstáculos que ela venha a atravessar.

Baseado nos motivos expostos anteriormente, torna-se evidente a importância de se produzir nanopartículas polidispersas, ou seja, com diferentes tamanhos de partícula. E também imprescindível, a partir de nanopartículas polidispersas e através de métodos de classificação, obter partículas nanométricas monodispersas - que se encontram em uma estreita faixa de diâmetros. A aplicabilidade de nanopartículas de diferentes elementos químicos para diversos fins é imensa, bem como manter os níveis de PM_{10} e $PM_{2,5}$ em níveis toleráveis. Justifica-se, portanto, o escopo da presente tese, produzir nanopartículas monodispersas através da técnica de classificação por mobilidade elétrica.

A mobilidade elétrica é a habilidade que uma partícula carregada tem de, ao entrar no DMA (Analisador de Mobilidade Diferencial), atravessar um campo elétrico e ser atraída pelo eletrodo sujeito a uma tensão. Pode-se determinar os tamanhos de partículas de interesse que serão capturados ajustando-se a tensão aplicada, visto que apenas uma pequena faixa de diâmetros de partículas conseguirão alcançar a estreita fenda localizada no final do eletrodo. O estudo deste procedimento será a temática principal desta tese.

Dentre os objetivos da tese, destacam-se:

- Projetar um Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA);
- Construir um DMA, bem como montar o aparato experimental necessário para a classificação por mobilidade elétrica;
- Avaliar preliminarmente o desempenho do DMA.

A presente tese é dividida em seis capítulos: no Capítulo 1 é apresentada a Introdução, responsável por introduzir o leitor ao estudo de nanopartículas e o contexto onde se encontram inseridas, no Capítulo 2 a Revisão Bibliográfica mostra os conceitos e equacionamento das teorias envolvidas sobre o assunto. O Capítulo 3 insere a Fundamentação Teórica e discorre sobre a Teoria da Mobilidade Elétrica e equações para o tamanho e geometria do DMA adotados pelo presente trabalho, no Capítulo 4 são descritos os Materiais e Métodos utilizados na construção e operação do aparato experimental. O Capítulo 5

engloba todos os principais resultados e discussões pertinentes à pesquisa e finaliza com o Capítulo 6 de Conclusão, que abordará as principais conclusões a que se chegaram neste trabalho.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica



ESTE capítulo são apresentadas as publicações mais representativas no que diz respeito ao Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA), desde o seu invento até as últimas inovações tecnológicas que surgiram do processo evolutivo ao longo dos anos.

A história da medida da mobilidade elétrica de partículas em aerossóis data da primeira metade do século XX. O método de determinação por mobilidade elétrica foi inicialmente usado para medir a mobilidade de íons em gases [Erikson (1922), Zeleny (1929)] e na atmosfera [Erikson (1927), Chapman (1937)]. Rohmann (1923) investigou e empregou este método para medir o tamanho de partículas no ar atmosférico. Entre os primeiros e mais notáveis estudos destacam-se aqueles realizados por Hewitt (1957), Whitby e Clark (1966), Liu e Pui (1974b), Knutson e Whitby (1975) e Liu e Pui (1975). Hewitt (1957) foi um dos primeiros pesquisadores a aplicar um dispositivo para medir a carga elétrica de partículas carregadas.

O primeiro analisador prático foi construído por Whitby e Clark (1966), conhecido como Analisador de Aerossol de Whitby, e depois desenvolvido um dispositivo comercial de sucesso conhecido como Analisador de Aerossol Elétrico (EAA) por Liu e Pui (1974b), Liu e Pui (1975). Uma futura extensão do conceito de Rohmann levou Knutson e Whitby (1975) a conceberem o Amostrador de Partículas por Mobilidade Diferencial (DMPS), o qual posteriormente substituiu o EAA. Ele foi capaz de medir distribuições de diâmetros de partícula na faixa de 3-500 nm [Keady et al. (1983)]. O DMPS compreende um arranjo entre um DMA e um contador de partículas.

A relação entre a concentração medida e a distribuição de tamanho foi teoricamente bem descrita por Hoppel (1978) e Fissan et al. (1983). Wang e Flagan (1990) mostraram que os tempos de medição do DMPS poderiam ser reduzidos aumentando a voltagem aplicada continuamente em forma de rampa. Durante o mesmo período, uma nova técnica de medição geral para um EAA foi proposta por Lehtimäki (1987).

Foi observado que o transporte de partículas dentro do DMA é afetado pela difusão browniana, especialmente para partículas menores do que 50 nm. Investigações quantitativas do efeito de difusão das partículas no DMA foram primeiro registradas por Kousaka et al. (1985), Kousaka et al. (1986) e Stolzenburg (1988). Uma configuração cilíndrica alternativa foi desenvolvida para oferecer vantagens na estabilidade da vazão a altas taxas de escoamento, o que por sua vez ajudou a minimizar perdas por difusão de partículas nanométricas. Esta ideia foi proposta por Reischl e colaboradores, que desenvolveram um DMA do tipo Vienna [Winklmayr et al. (1991)].

Um classificador eletrostático com fluxo radial entre um par de pratos (discos circulares paralelos) foi introduzido por Zhang et al. (1995). Um nano-DMA, de menor altura de classificação, foi também relatado por Chen et al. (1996) para minimizar perdas difusionais de partículas e espalhamento difusional. Chen e Pui (1997) e Chen et al. (1998) usaram o método numérico para melhorar o projeto do DMA. De La Mora e colaboradores mostraram que os efeitos prejudiciais da difusão podem ser eliminados para o DMA do tipo Vienna se pequenas modificações de projeto forem incorporadas que permitam operação a altas taxas de vazão [Rosell-Llompart et al. (1996), Seto et al. (1997), Juan e Mora (1998), Rosser e Mora (2005)].

Diferentes arranjos foram testados e comparados para avaliar os seus desempenhos [por exemplo Fissan et al. (1996), Brimili et al. (1997), Flagan (1999), Martinsson et al. (2001), Karlsson e Martinsson (2003)] e para expandir a faixa de medição. Um DMA de coluna de comprimento ajustável para medições de ampla faixa de tamanho de partícula foi desenvolvido por Seol et al. (2002). Shimada et al. (2005) desenvolveram um longo sistema de eletrômetros chamado Analisador de Mobilidade Diferencial copo de Faraday, capaz de medir tamanhos de partícula maiores do que 1 μm .

Koyama et al. (2007) desenvolveram um grande DMA do tipo anular para aumentar a taxa de alimentação da amostra de aerossóis classificados por tamanho para valores superiores a 30 L/min. Mirme (1994) primeiro desenvolveu e desempenhou um Espectrômetro de Aerossol Elétrico (EAS), o qual foi mais tarde melhorado por Tammet et al. (2002). O EAS é apto a classificar partículas de uma maneira semelhante, porém mais rápido do que um típico DMA devido a sua capacidade de medição multi-canal. Graskow (2001) desenvolveu um Espectrômetro de Aerossol Rápido (FAS) para medir o tamanho de partículas nanométricas. Seu protótipo FAS tinha um melhor tempo de resposta do

que o EAS. Biskos et al. (2005) mais tarde relataram o desenvolvimento e investigação de um espectrômetro de mobilidade diferencial (DMS), derivado do conceito de Graskow.

Um DMA do tipo duplo foi desenvolvido por Takeuchi et al. (2005), o qual pode detectar concentrações transientes do número de nanopartículas no ar atmosférico, com diâmetros na faixa de 10-100 nm, em gases de escape de automóveis. Baseado em princípios similares aos instrumentos mencionados previamente, Intra e Tippayawong da Universidade Mai Chiang na Tailândia, desenvolveram, construíram e testaram um sensor de mobilidade elétrica multi-canal para medições de distribuição de tamanho de aerossol na faixa de 10-1000 nm [Intra (2006), Intra e Tippayawong (2006a), Intra e Tippayawong (2006 b), Intra e Tippayawong (2008)].

Muito autores têm recorrido ao arranjo de DMAs em série para melhorar a monodispersividade de um aerossol classificado. Lüönd e Schlatter (2013) utilizaram esta técnica e também a simulação numérica para otimizar o carregamento unipolar das partículas. Mei et al. (2011) desenvolveram um DMA de baixo custo para várias aplicações e obtiveram resultados de resolução comparáveis aos do nano-DMA, considerados os melhores em virtude do pequeno desvio de classificação.

Nesta tese, uma revisão da teoria a respeito do desenvolvimento de DMAs cilíndricos existentes para a classificação de tamanhos de partículas de aerossol nanométricas, bem como os princípios básicos de operação e características físicas detalhadas são descritos.

2.1 Nanopartículas

Nos últimos anos a pesquisa científica acerca das nanopartículas tem se intensificado, quer por suas características singulares quando fazem parte da estrutura de algum produto, quer em virtude dos problemas que causam quando dispersas no ar atmosférico. Uma questão importante, a faixa de tamanho que abrange as nanopartículas, ainda é motivo de divergências entre a comunidade científica.

Na classificação de Preining (1998) *apud* Amaral (2010), as partículas devem apresentar o prefixo nano quando possuírem diâmetro menor que 20 nm, estabelecendo um limite inferior de 1 nm já que, menor que este tamanho, não são consideradas partículas mas sim moléculas. A International Standard Organization [ISO (2004)] define nanopartículas como aquelas abaixo de 40 nm. Para Hinds (1999) e Falaguasta (2005), tais partículas são aquelas que apresentam diâmetro menor que 50 nm. Davies (2001), Friedlander e Pui (2004), Aitken et al. (2004), Englert (2004) e Steffens (2007) definem as nanopartículas como aquelas que possuem diâmetro menor que 100 nm ou 0,1 μm . Esta denominação é

a utilizada pela United States Environmental Protection Agency (US EPA) assim como Pui e Chen (1997) denominam partículas ultrafinas ou aerossóis ultrafinos aqueles que apresentam diâmetros menores que 100 nm. Zhiqiang et al. (2000) bem como Amaral (2010) entendem que as nanopartículas são aquelas menores que 1 μm , ou 1000 nm. Esta definição baseia-se nas características de que estas, diferentemente das micropartículas, não são visíveis por não espalharem a luz e dificilmente serão removidas da corrente gasosa por impactação, uma vez que acompanham o movimento do gás quando escoam próximo a um obstáculo [Steffens (2007)]. Para fins práticos e devido à frequente aplicação, nesta tese será adotado o termo nanopartículas para partículas com diâmetro inferior a 1000 nm ou 10^{-6}m .

2.1.1 Aplicações das nanopartículas

Existe muito debate nas implicações futuras da nanotecnologia, pois os desafios são semelhantes ao desenvolvimento de novas tecnologias, incluindo questões sobre a toxicidade e impactos ambientais dos nanomateriais. No entanto, é notório o efeito potencial que este tipo de tecnologia pode agregar a economia global e o quanto está cada vez mais presente na composição de inúmeras substâncias.

Na visão de Chen et al. (1998) *apud* Feitosa (2009), os materiais compostos de partículas nanométricas apresentam melhorias significativas em suas propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas, as quais são desejáveis em muitas aplicações na engenharia. Contudo, existem outros setores que também têm apresentado vasta aplicação das nanopartículas, como as áreas de física, comunicações, biotecnologia, agronegócios, saúde, dentre outros.

As aplicações mais simples da nanotecnologia podem ser aquelas que venham a ter maior destaque. Na engenharia, uma área de desenvolvimento promissor da nanotecnologia é a geração de eletricidade em termopar semicondutor (Efeito Seebeck). Sabe-se que junções semicondutoras podem gerar energia elétrica através da luz recebida em células fotovoltaicas e nesse sentido estuda-se converter calor diretamente em energia elétrica com semicondutores na escala nanométrica. Na mesma linha estuda-se refrigerar um ambiente através de termopares em efeito análogo (Efeito Peltier) [Wikipedia (2012)].

Na física, a criação do material ultra-absorvente, que absorve mais de 99,9% de toda a luz que recebe (Folha Online, 2008) pode permitir um novo patamar no aproveitamento da radiação solar para geração de energia elétrica.

Na área da saúde, uma nova técnica criada para combater o câncer de próstata, desenvolvida por pesquisadores dos Estados Unidos promete reduzir a exposição de pacientes

a produtos químicos embutidos nas doses de quimioterapia e aumentar a qualidade de vida durante o tratamento, já que órgãos vitais ficariam menos prejudicados [G1 (2012)]. De acordo com o estudo elaborado por pesquisadores da Universidade de Missouri, publicado na revista da Academia Americana de Ciências, a nova técnica consiste em tratar os tumores com nanopartículas de ouro e um composto encontrado em folhas de chá. Kattesh Katti, professor de radiologia e física da Escola de Medicina da universidade, relatou que sua equipe descobriu na folha de chá um composto especial que é atraído por células cancerígenas dos tumores e que esse composto ajudaria a “entregar” ao tumor as nanopartículas de ouro radioativas, destruindo as células tumorais de forma eficiente e seletiva. Atualmente, o tratamento de câncer de próstata injeta centenas de “sementes” radioativas na próstata. Dentre outras aplicações, também se destacam:

- confecção de tecidos resistentes a manchas e que não amassam;
- capeamento de vidros e aplicações antierosão a metais;
- formulação de filtros de proteção solar;
- produção de material para proteção “screening” contra raios ultravioleta;
- tratamento tópico de herpes e fungos;
- produção de nano-cola, capaz de unir qualquer material a outro;
- produção de pó antibactéria;
- utilização em diversas aplicações na medicina como cateteres, válvulas cardíacas, marca-passo, implantes ortopédicos;
- formulação de produtos para limpar materiais tóxicos;
- produção de cosméticos;
- aplicação em sistemas de filtração do ar e da água;
- utilização em microprocessadores e equipamentos eletrônicos em geral;
- utilização em polimento de faces e superfícies com nanotecnologia sem microrriscos [Wikipedia (2012)].

2.1.2 Efeitos nocivos

O material particulado contido no ar atmosférico é responsável por muitas adversidades, como redução da visibilidade e contaminação do ar com elementos tóxicos, ocasionando uma gama de problemas respiratórios e cardíacos aos seres vivos e danos também ao meio ambiente.

Uma das características peculiares das nanopartículas é apresentar excelente capacidade adsorptiva, devido à grande área superficial apresentada pelas mesmas [Amaral (2010)]. Quando os elementos adsorvidos se tratam de metais pesados essa característica mostra-se preocupante, como demonstraram alguns estudiosos [Falaguasta (2005)]. Autores como John et al. (2001) observaram, em um estudo do ar da cidade de Dusseldorf na Alemanha, que as partículas menores que $1\ \mu\text{m}$ apresentavam adsorvidas à sua superfície metais como Cu, Pb, Sb, Cr, K, Mn, Ti, Ni e Zn. Em um estudo semelhante, Liang et al. (2002) *apud* Falaguasta (2005) investigaram as cinzas descartadas no ar por um incinerador municipal e observaram que nas partículas de menor diâmetro eram detectados traços de alguns elementos, inclusive mercúrio. Em maior quantidade foi encontrado o Zn, aproximadamente de 30 a 50% do material adsorvido.

De acordo com pesquisas epidemiológicas e toxicológicas referentes às doenças cardiovasculares, respiratórias e considerando até mesmo índices de mortalidade, partículas finas, com diâmetro menor que $2,5\ \mu\text{m}$ são mais prejudiciais do que partículas maiores [Englert (2004)]. Isto também foi comprovado por Oberdorster et al. (1995) *apud* Falaguasta (2005) ao mencionar que a absorção das partículas pela corrente sanguínea e sua deposição nos tecidos do coração podem causar arritmia e morte.

De acordo com Hinds (1999) *apud* Steffens (2007), durante a respiração o ar altera a sua trajetória, mudando muitas vezes de direção e velocidade em virtude da geometria do sistema respiratório (Figura 2.1). As partículas suspensas no ar seguem esse escoamento e uma quantidade significativa delas, as maiores, é depositada principalmente nas vias respiratórias superiores, sendo expelidas para o sistema gastrointestinal.

Em virtude dos problemas decorrentes da exposição em demasia dos seres vivos às nanopartículas, torna-se imprescindível a pesquisa na áreas de classificação e filtração de partículas nanométricas.

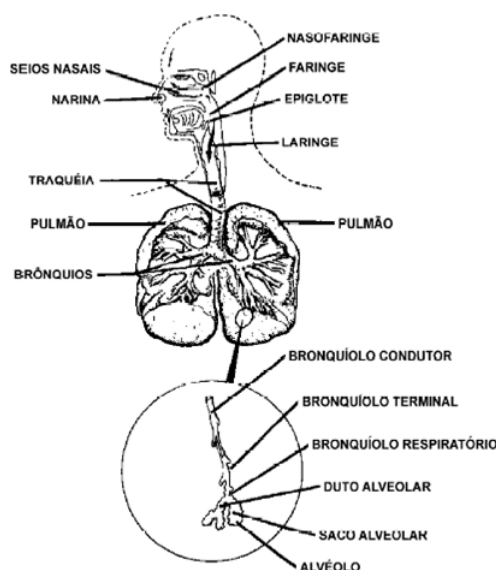


Figura 2.1: Esquema do sistema respiratório [Hinds (1999) *apud* Steffens (2007)]

2.2 Propriedades do aerossol

Por definição, aerossóis em sua forma mais simples são um conjunto de partículas sólidas ou líquidas na faixa de tamanho de 1 nm a 100 μm suspensas em um gás [Biskos (2004)]. Sua origem pode ser proveniente de atividades industriais, de veículos automotores, da queima de biomassa ou de forma natural, tal como a ressuspensão de poeira do solo [Feitosa (2009)]. O material particulado de um aerossol atmosférico é constituído por um conjunto de poluentes formado por poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera devido ao seu pequeno tamanho [Feitosa (2009)]. O material particulado pode também se formar na atmosfera a partir de gases como dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COVs), que são emitidos principalmente em atividades de combustão, transformando-se em partículas como resultado de reações químicas no ar [Cetesb (2008)].

Segundo Biskos (2004), para caracterizar qualquer aerossol é necessário informar a composição química, a morfologia e o tamanho do espectro. Geralmente, a caracterização completa de partículas de aerossol requer diferentes técnicas, por isso diferentes instrumentos.

Além disso, existem duas informações imprescindíveis para caracterizar um aerossol, bem como obter o tamanho do espectro de uma amostra: o tamanho e a concentração das partículas. O tamanho da partícula é difícil de se determinar, mas é geralmente expresso em termos de uma partícula esférica “equivalente”, o qual significa que o comportamento da partícula em um método de medição particular é o mesmo que o de uma partícula esférica. A concentração de partículas pode ser expressa ou em termos de massa ou em

termos de número. A distinção entre massa de aerossol e concentração numérica é bastante importante visto que amostras de aerossol polidisperso típicas têm massa e número de espectro bastante diferentes. As medições de concentração mássica são úteis e mais fáceis de realizar para partículas maiores do que $1\ \mu\text{m}$, enquanto para partículas na faixa de tamanho submicrométrica a concentração numérica das partículas é comumente usada. Ao contrário de contaminantes gasosos e em virtude de duas fases estarem sempre envolvidas em sistemas de aerossol, as concentrações de partículas são muito baixas quando expressas em taxas de volume e, portanto, não são geralmente usadas.

2.2.1 Propriedades do gás

Velocidade média e distribuição

Considerando um gás simples de moléculas no formato de esferas rígidas que possuem apenas energia translacional e estão sujeitas às perturbações externas, pode-se simplificar a equação de Boltzmann para deduzir a distribuição de velocidade Maxwelliana de equilíbrio das moléculas do gás [Chapman e Cowling (1990) *apud* Biskos (2004)]:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) \quad (2.1)$$

na qual v e m são a velocidade e massa das moléculas respectivamente, T a temperatura do gás, e k a constante de Boltzmann. Expresso em termos de velocidade molecular, c , isto é:

$$f(c) = 4\pi c^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{-mc^2}{2kT}\right) \quad (2.2)$$

Integrando a Equação (2.2) sobre todas as velocidades possíveis, a velocidade média das moléculas é dada pela seguinte relação [Biskos (2004)]:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (2.3)$$

De uma maneira similar pode-se definir a velocidade molecular mais provável:

$$c_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (2.4)$$

E a velocidade raiz quadrada média das moléculas:

$$c_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2.5)$$

Frequência de colisão e caminho livre médio

Segundo Biskos (2004), apesar da contínua mudança de velocidades moleculares individuais resultante das colisões ao acaso, a distribuição de velocidade do gás permanece inalterada sob a suposição do caos molecular e na ausência de quaisquer distúrbios externos.

A fim de calcular o livre caminho médio das moléculas em um gás específico deve-se primeiro definir a frequência de colisão a qual dá uma estimativa do tempo médio entre sucessivas colisões. Considerando um gás contendo apenas moléculas de uma espécie, o qual está sob a suposição do modelo de esfera rígida que tem um diâmetro σ , o número total de colisões ocorrendo por unidade de tempo e volume é:

$$v = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi N^2 \sigma^2 \quad (2.6)$$

aqui N é a concentração numérica das moléculas. O tempo médio entre colisões sucessivas, τ , é então definido como:

$$\tau = \frac{N}{2v} \quad (2.7)$$

Finalmente, dada a velocidade média das moléculas $\bar{c}$ [Equação (2.3)] e o tempo médio entre colisões sucessivas τ , o caminho livre médio λ é simplesmente expresso como:

$$\lambda = \bar{c}\tau = \frac{1}{\sqrt{2}N\pi\sigma^2} \quad (2.8)$$

Uma vez que o caminho livre médio do gás é determinado por algumas condições de referência, seu valor pode ser corrigido para qualquer pressão e temperatura dada pela seguinte equação [Willeke (1976) *apud* Biskos (2004)]:

$$\lambda = \lambda_r \left(\frac{P_r}{P} \right) \left(\frac{T}{T_r} \right) \left(\frac{1 + \frac{S}{T_r}}{1 + \frac{S}{T}} \right) \quad (2.9)$$

em que λ_r é o caminho livre médio nas condições de referência P_r e T_r , e S é a constante de Sutherland.

Viscosidade

Uma das propriedades macroscópicas do gás usada em cálculos é a viscosidade dinâmica, η . Para o ar a 20°C e 1 atm, a viscosidade dinâmica é $1,81 \times 10^{-5}$ Pa.s. A viscosidade é quase independente da pressão e depende principalmente da temperatura e das proprieda-

des moleculares do gás. A estimação da viscosidade em outras temperaturas é geralmente feita pela seguinte equação [Willeke e Baron (1993) *apud* Biskos (2004)]:

$$\eta = \eta_r \left(\frac{T_r + S}{T + S} \right) \left(\frac{T}{T_r} \right) \quad (2.10)$$

na qual η_r é a viscosidade do fluido à temperatura de referência T_r .

Número de Reynolds e perfil de velocidade de escoamento anular

A operação em condições de escoamento laminar é fundamental para o desempenho eficiente de qualquer classificador de mobilidade elétrica, de modo que as trajetórias das partículas sejam precisamente determinadas - para tanto, o número de Reynolds deve ser mantido dentro do regime laminar. Os espectrômetros mais frequentemente usados empregam fluxo anular e o número de Reynolds em tais geometrias é definido como [Biskos (2004)]:

$$\text{Re} = \frac{2r_2(1-u)\bar{U}\rho}{\eta} \quad (2.11)$$

em que r_2 é o raio do cilindro exterior do anel, u é a razão entre o diâmetro do cilindro interior sobre o exterior, $\bar{U}$ a velocidade de escoamento (axial) média, e ρ a densidade do gás. Em taxas de operação de escoamento baixas, o escoamento é laminar e o perfil de velocidade é dado por:

$$u(r) = \frac{r_2^2 \Delta P}{4\eta l} \left[1 - \left(\frac{r}{r_2} \right)^2 + \left(\frac{1 - \mu^2}{\ln \left(\frac{1}{\mu} \right)} \right) \ln \left(\frac{r_2}{r} \right) \right] \quad (2.12)$$

Aqui ΔP é a diferença de pressão ao longo do dispositivo e l o comprimento do anel [Bird et al. (2002)].

Assumindo um perfil de velocidade uniforme na entrada do escoamento anular, o comprimento de entrada, L_e , requerido para o perfil de velocidade parabólico totalmente desenvolvido é dado por:

$$L_e \approx 0,06 D \text{Re} \quad (2.13)$$

em que D é a lacuna entre os dois cilindros do anel [Biskos (2004)].

2.2.2 Gases ionizados

Segundo Vivas (2007), a ionização é um processo químico ou físico mediante o qual se produzem íons, átomos ou moléculas carregadas eletricamente, devido ao excesso ou falta

de elétrons em relação a um átomo ou molécula neutra. Nos processos físicos geralmente se separam os elétrons de um átomo ou molécula neutra ao ser fornecido um nível de energia necessário (energia de ionização). Isto é possível na forma de energia térmica, por exemplo com chamas, com radiações ionizantes (luz ultravioleta, raios-X, fontes radioativas tipo alpha - α , beta - β ou gamma - 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. Este trabalho utilizou uma fonte neutralizadora leve de raios-X como o carregador de nanopartículas.

De acordo com Biskos (2004), uma vez que as nanopartículas entram no dispositivo neutralizador, particularmente durante o tempo em que permanecem no carregador, elas são primeiramente carregadas pela interação com gases ionizados. Antes de qualquer tentativa de descrever o mecanismo de interação das partículas com os íons deve-se olhar mais atentamente as propriedades de tais gases.

Tem sido prática comum descrever algumas propriedades fundamentais de gases monoatômicos. Em situações da vida real, contudo, gases típicos contêm uma faixa de espécies moleculares e no caso especial onde alguns deles carregam carga elétrica, o gás é dito ser ionizado. Em tais gases pode ser estimada a difusividade de tipos específicos de íons, suas velocidades médias e distribuição de velocidade, bem como a frequência de colisão e caminho livre médio com outras moléculas. Uma propriedade adicional e muito importante para o estudo de tais gases é a mobilidade elétrica dos íons a qual expressa suas habilidades de se moverem dentro de um campo elétrico.

Kilpatrick (1971) *apud* Biskos (2004) forneceu um dos conjuntos de dados experimentais mais populares nas mobilidades de íons com massas variando de 35,5-2122 uma (unidade de massa atômica). Huertas et al. (1974) relataram medições similares mais especificamente para íons de prótons hidratados, enquanto Meyerott e Reagan (1980), fazendo uma revisão de trabalhos em propriedades iônicas, concluíram que o modelo ajustado de Kilpatrick concorda com a maioria das espécies íon-grupo de massa acima de poucos milhares de uma. Usando indicações experimentais de mobilidade elétrica de íons, Z_i , pode-se calcular seus coeficientes de difusão, D_i , pela equação de Stokes-Einstein:

$$D_i = \frac{kT Z_i}{ne} \quad (2.14)$$

no qual n é o número de cargas elementares do íon ($n = 1$ para o tipo de íons comumente encontrados em carregadores de difusão), e e é o valor da carga elementar. A velocidade média de íons específicos é dada pela Equação (2.3) a qual usa o subscrito i para indicar as espécies iônicas:

$$\bar{c}_i = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_i}} \quad (2.15)$$

Com m_i sendo a massa dos íons.

Uma vez que o coeficiente de difusão e velocidade média dos íons são determinados, o caminho livre médio pode ser calculado de acordo com a teoria da difusividade binária. Huang e Seinfeld (1988) *apud* Biskos (2004) fizeram uma breve revisão dos modelos disponíveis que conectam difusividade binária com caminho livre médio para concluir que dependendo da magnitude relativa da massa dos íons, m_i , e das moléculas do gás constituinte do aerossol, m_a , umas das seguintes expressões devem ser usadas:

$$D_i = \begin{cases} \frac{1}{3}\lambda_i\bar{c}_i & \text{para } m_i \ll m_a \\ 0,5985\lambda_i c_i & \text{para } m_i \approx m_a \\ \frac{3\pi m_i}{32m_a}\lambda_i\bar{c}_i & \text{para } m_i \gg m_a \end{cases} \quad (2.16)$$

Contudo, muitos trabalhos em carregamento de difusão de aerossol usam a teoria de Maxwell-Chapman-Eskog para determinar o caminho livre médio dos íons. De acordo com Pui et al. (1988), isto deve ser expresso como:

$$D_i = \frac{3}{8} (1 + \varepsilon_{i,a}) \sqrt{\pi} \lambda_i \left(\frac{m_i + m_a}{m_a m_i} kT \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.17)$$

em que $\varepsilon_{i,a}$ é o fator de correção que depende da massa relativa das duas espécies. Assumindo o próton hidratado $H^+(H_2O)_6$ ser a mais abundante das espécies iônicas com uma mobilidade média de $Z_i = 1,4 \times 10^{-4} m^2 V^{-1} s^{-1}$ e usando a relação de Stokes-Einsten [Equação (2.14)] para determinar suas difusividades, os caminhos livres médios calculados pelas Equações (2.16) e (2.17) são 13,5 e 14,6 nm, respectivamente, para T=300K.

Outro modo de calcular o caminho livre médio iônico é baseado na informação sobre o tamanho físico dos íons. Wei e Salahub (1994) determinaram a estrutura geométrica dos íons de prótons hidratados pelo cálculo de comprimentos físicos das ligações. De acordo com os resultados, ligações H-O do íon se tornam mais fortes enquanto as ligações de hidrogênio se tornam mais fracas assim como o número de moléculas de água dos íons aumenta. Para o caso particular dos prótons hidratados com seis moléculas de água, dois isômeros existem e seus tamanhos efetivos, apesar da forma não esférica, são da ordem de 1 nm.

O caminho livre médio dos íons movendo-se aleatoriamente pode ser calculado por considerações simples da teoria cinética dos gases binários [Chapman e Cowling (1990) *apud* Biskos (2004)]. De acordo com esta teoria, o caminho livre médio dos íons dentro de um gás de fundo a é:

$$\lambda_i = \bar{c}_i \tau_{i,a} \quad (2.18)$$

o qual $\tau_{i,a}$ é o tempo médio entre colisões sucessivas dos íons determinado pela seguinte

equação:

$$\tau_{i,a} = \frac{N_i}{v_{i,i} + v_{i,a}} \quad (2.19)$$

Aqui $v_{i,i}$ e $v_{i,a}$ são as frequências de colisão íon-íon e íon-molécula respectivamente:

$$v_{i,i} = \frac{\sqrt{2}}{2} \pi N_i^2 \sigma_{i,i}^2 \bar{c}_i \quad v_{i,a} = \sqrt{2} \pi N_i N_a \sigma_{i,a}^2 \bar{c}_{i,a} \quad (2.20)$$

Nas equações acima $\sigma_{i,i}$ é o diâmetro de colisão iônico, $\sigma_{i,a} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_a)$ o diâmetro de colisão binária, N_a a concentração de gás de fundo e $\bar{c}_{i,a}$ é a velocidade relativa dos íons com as moléculas de gás:

$$\bar{c}_{i,a} = \sqrt{\frac{4kT}{\pi m_{i,a}}} \quad (2.21)$$

em que $m_{i,a} = \frac{m_i m_a}{m_i + m_a}$ é massa reduzida do sistema. Nota-se que as concentrações de íons são significativamente mais baixas do que aquelas das moléculas de gás de fundo, logo a frequência de colisão binária é muito maior comparada a frequência de colisão íon-íon ($v_{i,a} \gg v_{i,i}$). Eliminando $v_{i,i}$ na Equação (2.19) e substituindo de volta na Equação (2.18) pode-se escrever:

$$\lambda_i = \frac{\bar{c}_i}{\sqrt{2} \pi N_a \sigma_{i,a}^2 \bar{c}_{i,a}} \quad (2.22)$$

Substituindo as Equações (2.15) e (2.21) para as velocidades médias pode-se rearranjar para obter [Biskos (2004)]:

$$\lambda_i = \frac{1}{\pi N_a \sigma_{i,a}^2 \sqrt{1 + \frac{m_a}{m_i}}} \quad (2.23)$$

Observa-se que o livre caminho médio dos íons é independente das suas concentrações e velocidade térmica. Em condições atmosféricas a concentração das moléculas de ar é $N_a \approx 2,5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, enquanto o diâmetro das moléculas de ar é $\sigma_i = 0,25 \text{ nm}$. Usando a Equação (2.23), cálculos baseados no tamanho do próton hidratado ($\sigma_i \approx 1 \text{ nm}$), como estimado por Wei e Salahub (1994), comprovam que o caminho livre médio iônico é da ordem de 15 nm.

2.2.3 Propriedades das Partículas do Aerossol

Mobilidade mecânica

Segundo Vivas (2007), o conceito de mobilidade mecânica se deriva a partir de uma análise da Lei de Stokes. Esta lei se refere à força de arraste F_D experimentada por objetos

esféricos movendo-se no seio de um fluido viscoso em um regime laminar de baixos números de Reynolds. Em geral, a lei é válida no movimento de partículas esféricas pequenas se movendo a velocidades baixas, por isto é aplicável ao estudo de aerossóis.

Pode-se escrever a lei de Stokes como:

$$F_D = 3\pi\mu v_T d_p \quad (2.24)$$

o qual d_p é o diâmetro da partícula, v_T sua velocidade terminal e μ a viscosidade do fluido.

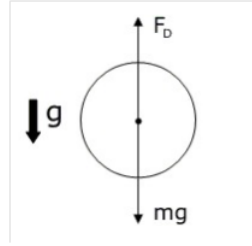


Figura 2.2: Análise das forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sob a ação da gravidade [Vivas (2007)]

A velocidade terminal pode ser derivada 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 (Figura 2.2).

Devido à gravidade a partícula se acelera e como consequência a força de arraste aumenta. Quando ambas as forças se igualam, a partícula cai com uma velocidade constante, chamada velocidade de sedimentação terminal v_{TS} , a qual se pode determinar a partir da equação anterior, obtendo:

$$v_{TS} = \frac{F_D}{3\pi\mu d_p} \quad (2.25)$$

Com $F_D = F_G = mg$ e levando em consideração que a massa é dada por $m = \frac{\pi}{6} \rho_p d_p^3$, a velocidade terminal toma a forma:

$$v_{TS} = \frac{g\rho_p d_p^2}{18\mu} \quad (2.26)$$

A mobilidade mecânica de uma partícula B se define como o quociente entre esta velocidade terminal e a força de arraste de Stokes:

$$B = \frac{v_{TS}}{F_D} \quad (2.27)$$

Considerando-se a equação de F_D se obtém:

$$B = \frac{1}{3\pi\mu d_p} \quad \text{para } d_p > 1\mu m \quad (2.28)$$

De acordo com Vivas (2007), a Lei de Stokes assume que a velocidade relativa do gás sobre a superfície da esfera é zero. Esta suposição não se satisfaz para partículas pequenas cujos tamanhos se aproximam do caminho livre médio do gás. Estas partículas sedimentam mais rapidamente que o predito pela Lei de Stokes, devido ao “deslizamento” do gás sobre a superfície da partícula. Em condições padrão, este erro chega a ser significativo, para partículas menores do que $1\mu m$. 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_c é sempre maior que 1, e reduz a força de fricção de Stokes

$$F_D = \frac{3\pi\mu v_{TS}d_p}{C_c} \quad (2.29)$$

C_c vem expresso em função do número de Knudsen da partícula Kn , que será abordado mais tarde no texto.

Assim, a mobilidade mecânica toma finalmente a forma:

$$B = \frac{C_c}{3\pi\mu d_p} \quad \text{para } d_p < 1\mu m \quad (2.30)$$

Mobilidade elétrica

Segundo 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 e é proporcional à intensidade do mesmo e à carga da partícula.

$$F_E = neE \quad (2.31)$$

em que n é o número de cargas elementares e e a carga do elétron. A velocidade da partícula resultante desta força pode ser determinada de uma maneira similar ao caso anterior, em que a força de arraste do gás F_D se opõe ao movimento da partícula, atuando na mesma direção e sentido oposto ao campo elétrico (Figura 2.3).

Quando as forças elétricas e de fricção se igualam, a partícula se desloca com uma velocidade constante, chamada velocidade eletrostática terminal v_{TE} , a qual se pode de-

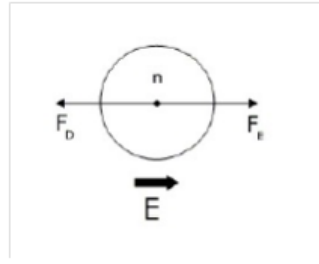


Figura 2.3: Análise das forças que atuam sobre uma partícula suspensa em um gás em repouso, sobre a ação de uma força elétrica [Vivas (2007)]

terminar a partir das Equações (2.29) e (2.31)

$$F_E = F_D \quad (2.32)$$

$$neE = \frac{3\pi\mu v_T d_p}{C_c} \quad (2.33)$$

$$v_{TE} = \frac{neEC_c}{3\pi\mu d_p} \quad (2.34)$$

Esta última equação pode ser escrita em termos da mobilidade mecânica:

$$v_{TE} = neEB \quad (2.35)$$

A mobilidade elétrica de uma partícula Z se define como o quociente entre a velocidade terminal da partícula em um campo elétrico e a intensidade do mesmo:

$$Z = \frac{v_{TE}}{E} \quad (2.36)$$

Substituindo (2.34) em (2.36) a mobilidade elétrica toma finalmente a forma

$$Z = \frac{neC_c}{3\pi\mu d_p} \quad (2.37)$$

Ambas as mobilidades estão relacionadas pela expressão:

$$Z = neB \quad (2.38)$$

Velocidade média, caminho livre médio, difusividade de uma partícula

Segundo Biskos (2004), similar às moléculas de gás, as partículas de aerossol se movem de uma maneira aleatória dentro do gás e, portanto, seus movimentos podem ser descritos pela velocidade média associada e caminho livre médio. A velocidade térmica média da partícula pode ser expressa como:

$$\bar{c}_p = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m_p}} = \sqrt{\frac{48kT}{\pi^2 \rho_p d_p^3}} \quad (2.39)$$

o qual ρ_p é a densidade da partícula.

Embora o movimento das partículas seja descrito pelos mesmos princípios das moléculas de gás, o panorama geral é um pouco diferente. Moléculas de gás viajam em linhas retas entre colisões sucessivas e suas velocidades são completamente alteradas depois de cada colisão. Partículas, de outro lado, seguem caminhos muito mais suaves devido às maiores massas comparadas às moléculas de gás. A velocidade da partícula muda de maneira insignificante depois de cada colisão partícula-molécula e para uma mudança significativa em suas velocidades é necessário um grande número de tais colisões. O caminho livre médio de uma partícula em um gás é mais difícil de definir desde que colisões partícula-molécula são muito frequentes devido ao grande tamanho da partícula. Contudo, a fim de descrever o movimento Browniano das partículas, seus caminhos livres médios são calculados como a distância percorrida pela partícula antes que ela mude a direção completamente. O caminho livre médio de uma partícula é dado por:

$$\lambda_p = \bar{c}_p \tau_p \quad (2.40)$$

em que τ_p é o tempo de relaxação da partícula o qual representa o tempo requerido por ela para relaxar em uma velocidade terminal sob a ação de uma força dada. O tempo de relaxação de uma partícula na região de Stokes é dado por:

$$\tau_p = m_p B = \frac{\rho_p d_p^2 C_c}{18\eta} \quad (2.41)$$

Para partículas com diâmetro de $1 \mu\text{m}$ isto é igual a $3,5 \times 10^{-6} \text{s}$ e portanto pode ser desprezado em aplicações práticas. Em uma escala macroscópica, o transporte líquido das partículas em um gradiente de concentração pode ser expresso pelas suas difusividades. Usando a relação Stokes-Einstein [Equação (2.14)], como já foi feito para os íons, tem-se :

$$D_p = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p} \quad (2.42)$$

Dada a difusividade da partícula, o deslocamento líquido devido ao seu movimento Browniano é dado por:

$$dx_{rms} = \sqrt{2D_p dt} \quad (2.43)$$

em que dt é o tempo de viagem. A equação acima relata o movimento Browniano com a difusividade das partículas.

Fator de correção do escorregamento de Cunningham

Com o intuito de corrigir o efeito de interações em nível molecular quando as partículas que escoam no fluido são pequenas, em 1910 Cunningham propôs uma equação modificada por Knudsen e Weber. Esta equação é amplamente usada para corrigir a equação de Stokes que define a força de arraste para baixos valores de Reynolds, conforme Equação (2.29).

O termo C_c já mencionado anteriormente é obtido empiricamente e conhecido como o fator de escorregamento de Cunningham, representado por [Hinds (1999) *apud* Vivas (2007)]:

$$C_c(Kn) = 1 + Kn \left\{ 1,17 + 0,525e^{\left(-\frac{0,78}{Kn}\right)} \right\} \quad (2.44)$$

De acordo com Hidy e Brock (1970), esta equação apresenta um bom desempenho quando os valores de Kn são baixos, o que caracteriza o escoamento como do tipo “escorregamento”. Contudo, para valores mais altos de Kn , que caracterizam o regime de moléculas livres, a correção de Cunningham não é mais satisfatória. O movimento de partículas com respeito às moléculas de gás é descrito pela lei de Stokes a qual assume uma condição de contorno de não-escorregamento do fluido na superfície da partícula. Esta suposição é muito boa para líquidos e gases quando as dimensões dos objetos que se movem são consideráveis. Contudo, devido à descontinuidade de velocidade nos gases, pequenas partículas experimentam um deslize quando se movem em um gás e seus movimentos se afastam daquele descrito pela Lei de Stokes.

De acordo com Biskos (2004), a discussão do movimento de partículas nos gases geralmente é focada em partículas esféricas. Em aplicações do cotidiano, entretanto, partículas são geralmente não-esféricas e suas geometrias podem variar de um simples cubo ou cilindro até formas mais irregulares como agregados de partículas. Como resultado, a força de arraste em tais partículas é diferente comparada a partículas esféricas e a fim de levar em consideração o fator de correção é usado o chamado fator de forma dinâmico. Para geometrias de partícula simples o fator de forma dinâmico pode ser precisamente determinado usando o diâmetro de volume equivalente, enquanto que para a maioria das

formas irregulares o processo é mais complicado e a suposição de partículas esféricas é uma prática comum.

2.2.4 Carregamento elétrico de partículas de aerossóis

Oglesby e Nichols (1978) *apud* Falaguasta (2005) afirmaram que o mecanismo de carregamento pode ocorrer por dois métodos: o carregamento por difusão e o carregamento por campo. O carregamento por difusão é significativo para partículas menores que $0,4 \mu\text{m}$, enquanto o carregamento por campo é predominante para partículas com diâmetro acima de $1,0 \mu\text{m}$. Na faixa compreendida entre estes valores, ambos os mecanismos apresentam efeitos significativos.

Carregamento por difusão

O carregamento por difusão é um dos métodos mais utilizados para o carregamento de partículas de aerossol. O fenômeno é de significativo interesse na ciência da medição de aerossol quando a análise de mobilidade elétrica é usada [Vivas (2007)]. No processo de carregamento por difusão, de acordo com White (1963), íons presentes no gás compartilham a energia térmica das moléculas gasosas, obedecendo a teoria cinética dos gases. O movimento térmico 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 das partículas. O processo de carregamento por difusão, portanto, não depende do campo elétrico. O processo pode ser caracterizado como unipolar ou bipolar dependendo da polaridade dos íons no gás, enquanto a presença de qualquer campo elétrico, que significantemente aumente o carregamento das partículas, leva a diferentes formulações do problema [Biskos (2004)].

Carregamento por difusão unipolar De acordo com Vivas (2007), no carregamento por difusão unipolar o aerossol interage com gases que contêm íons de um só sinal. As partículas ao colidirem com os íons vão acumulando cargas, que produzem um campo que tende a repelir íons adicionais, reduzindo a velocidade do carregamento, isto é, reduzindo a probabilidade de colisões íon-partícula. Enquanto que as cargas na partícula aumentam, menos íons têm a suficiente energia térmica para superar a força repulsiva, fazendo que a velocidade de carga se aproxime lentamente de zero; contudo, esta nunca chega a ser nula.

O processo de carregamento unipolar geralmente conduz a frações mais altas de partículas carregadas (maiores eficiências de carregamento) que o processo bipolar, devido à

recombinação de íons de sinais opostos que se apresenta neste último mecanismo, e que assim diminui sua concentração. Isto também explica o porquê, no carregamento unipolar, de a porcentagem de partículas com múltiplas cargas ser maior do que a obtida em um carregamento bipolar.

Este processo de carregamento tem sido estudado teoricamente, dispondo na literatura de vários modelos que o descrevem. Usualmente, os modelos permitem predizer a velocidade com que uma partícula adquire cargas elétricas, isto é, o fluxo de íons para a superfície da partícula [White (1963), Fuchs (1963), Boisdron e Brock (1970), Gentry (1972), Marlow e Brock (1975)]. O processo é bastante complexo e não há uma teoria única que cubra toda a faixa de tamanhos de partículas; por esta razão, os modelos geralmente dependem do tamanho relativo das partículas com respeito ao livre caminho médio das moléculas do gás, ou seja, dependem do regime de transporte.

Segundo Biskos (2004), teoricamente, usando o carregamento unipolar pode ser colocado qualquer número desejado de cargas em uma partícula específica variando a concentração de íons e o tempo de exposição do aerossol no gás ionizado. Contudo, o número máximo de cargas que a partícula pode suportar é limitado pelas suas propriedades físicas. Três diferentes mecanismos que limitam o número máximo de cargas em uma partícula foram observados: (a) o elétron, (b) o íon, e (c) o limite Rayleigh. Os primeiros dois limites referem-se a casos onde, em um campo elétrico forte, elétrons ou íons são emitidos da superfície de partículas carregadas negativamente ou positivamente, respectivamente. O limite de Rayleigh se observa em partículas líquidas e depende da tensão superficial do líquido. Quando a repulsão mútua entre as cargas elétricas de uma gota excede a força que as mantém juntas (a tensão superficial), a partícula se rompe em partículas menores.

Carregamento por difusão bipolar Segundo Vivas (2007), o carregamento por difusão bipolar ocorre quando um aerossol interage com gases que contêm íons positivos e negativos. As partículas de aerossol que são inicialmente neutras (sem cargas) ganharão cargas elétricas pela colisão com os íons, enquanto que as partículas inicialmente carregadas perderão a sua carga lentamente principalmente pela atração de íons de carga oposta. Como resultado da competição entre estes dois processos, de carga e neutralização, alcança-se um estado de carga de equilíbrio, com partículas neutras e partículas carregadas positivamente e negativamente. As frações de partículas positivas e negativas são comparáveis e comumente se utiliza a lei de Boltzmann para predizer a distribuição de cargas [Keefe et al. (1959), Rich et al. (1959), Whitby e Peterson (1965), Takahashi (1971), Kudo e Takahashi (1972), Takahashi e Kudo (1973), Liu e Pui (1974a), Liu e Pui (1974c)].

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

Para concentrações de íons positivos e negativos iguais ($N_i^+ = N_i^-$), a fração de partículas de um tamanho dado f_n tendo n unidades de cargas elementares positivas ou negativas é dada por:

$$f_n = \frac{\exp\left(\frac{K_E e^2 n^2}{d_p k T}\right)}{\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \exp\left(\frac{K_E e^2 n^2}{d_p k T}\right)} \quad (2.45)$$

em que k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e $K_E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo. A Equação 2.45 chega a ser idêntica à equação que representa a distribuição normal para partículas maiores do que $0,5 \mu\text{m}$, escrevendo-se de uma maneira mais simples como:

$$f_n = \left(\frac{K_E e^2}{\pi d_p k T}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{-K_E e^2 n^2}{d_p k T}\right) \quad (2.46)$$

Esta equação se ajusta com a equação anterior dentro de 0,04% para partículas maiores do que $0,06 \mu\text{m}$. Para partículas menores que $0,05 \mu\text{m}$ ambas as equações subestimam a fração de partículas carregadas e deve-se utilizar procedimentos mais complicados [Hoppel e Frick (1986)].

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

A velocidade na qual um aerossol alcança a distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann depende da concentração de íons bipolares N_i e do tempo de exposição destes com as partículas t . Estas 2 variáveis constituem um parâmetro de carregamento chave,

Tabela 2.1: Distribuição de cargas de equilíbrio de Boltzmann sobre partículas de aerossol [Vivas (2007)]

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

o chamado produto $N_i t$. Assim

$$\frac{n}{n_0} = \exp\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} Z_i N_i t\right) \quad (2.47)$$

no qual n é o número de cargas sobre a partícula com carga inicial n_0 no tempo $t = 0$ e Z_i é a mobilidade elétrica dos íons. A relação $\frac{n}{n_0}$ é um indicador de quão perto que a distribuição de carga está do estado estacionário e não depende do tamanho da partícula nem da sua carga inicial. Para muitas aplicações, um valor de $\frac{n}{n_0} = 5\%$ é considerado como bastante próximo, assim a partir da equação anterior pode se aproximar o valor de $N_i t$ mínimo necessário para alcançar o estado estacionário

$$N_i t \cong \frac{3\varepsilon_0}{eZ_i} \cong 1.10^{12} s.m^{-3} \cong 1.10^6 s.cm^{-3} \quad (2.48)$$

Assumindo uma mobilidade média dos íons do ar de $1,65 \times 10^{-4} m^2.V^{-1}.s^{-1}$ [Adachi et al. (1992)]. As mobilidades elétricas dos íons positivos e negativos frequentemente são diferentes, devido ao menor tamanho dos íons negativos (elétrons) com respeito aos íons positivos, sua mobilidade geralmente é superior. Os valores exatos são difíceis de determinar, como tem sido indicado por muitos pesquisadores [Zeleny (1929), Huertas et al. (1971), Takebe (1974), Ungethüm (1974)]. Fazendo uma média dos dados publicados, os valores médios de mobilidades elétricas de íons positivos e negativos são $Z_i^+ = 1,4 \times 10^{-4} m^2.V^{-1}.s^{-1}$ e $Z_i^- = 1,9 \times 10^{-4} m^2.V^{-1}.s^{-1}$, respectivamente. Estes valores foram considerados apropriados no estudo da ciência atmosférica e dos aerossóis [Vohra et al. (1969), Mohnen (1974), Adachi et al. (1985)].

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 ($N_i^+ Z_i^+ = N_i^- Z_i^-$) [Vivas (2007)]. A diferença nas mobilidades dos íons que se indicou conduz a uma distribuição de cargas levemente assimétrica como indicado por muitos pesquisadores

[Gunn (1955), Fuchs e Lissowski (1956), Fuchs (1963), Marlow e Brock (1975b) e Clement e Harrison (1991)]. Baseado nas aproximações de Gunn e Fuchs, Wiedensohler (1988) propôs uma solução analítica para o cálculo rápido da distribuição de carga bipolar para aerossóis em toda a faixa de tamanhos submicrométricos. As equações que Wiedensohler propõe são utilizadas para prever a distribuição de cargas no estado estacionário dos carregadores comerciais de referência e devido à sua importância serão mostradas ao longo do texto.

Knudsen(Kn) De acordo com Seinfeld (1986) *apud* Steffens (2007) o número de Knudsen (Kn), um adimensional mostrado na Equação (2.44), é a razão do caminho livre médio do gás (distância que uma molécula do gás percorre antes de se chocar com outra) pelo diâmetro da partícula do aerossol.

$$Kn = \frac{2\lambda}{d_p} \quad (2.49)$$

no qual λ é o caminho livre médio do gás e d_p é o diâmetro da partícula. O caminho livre médio das moléculas de gás pode ser calculado por [Beard (1976)]:

$$\lambda = \frac{2,15 \cdot 10^{-4} \cdot \mu \cdot T^{0,5}}{P'} \quad (2.50)$$

no qual λ é o caminho livre médio do gás (m), P' é a pressão (bar), μ é a viscosidade (kg/ms) e T é a temperatura absoluta (K).

Os modelos que descrevem os fenômenos de carregamento de partículas dependem do tamanho relativo das partículas com respeito ao caminho livre médio das moléculas do gás λ (66 nm, em condições padrão), ou em outras palavras, ao regime de transporte determinado pelo número de Knudsen da partícula [Vivas (2007)].

Ao longo dos anos, algumas equações foram propostas com o intuito de definir a interação fluido-partícula para altos valores de Knudsen. A mais recente é a equação de Li e Wang (2003a), Li e Wang (2003b) que examinaram as correlações existentes e desenvolveram uma nova equação para o coeficiente de arraste baseada na teoria de Chapman-Eskog e nos modelos de espalhamento difuso e especular.

Regimes de transporte Segundo Steffens (2007), o transporte de partículas através de um fluido está intimamente ligado à interação entre as duas partes, que se altera com a diminuição do tamanho da partícula ou aumento do número de Knudsen. Conforme o Kn se distancia de zero, as equações válidas para o regime contínuo perdem a sua validade e seu emprego incorre em grande erro. Através do número de Knudsen pode-se ter uma

ideia do comportamento da partícula em relação ao gás.

- $Kn \ll 1$ indica o transporte no regime contínuo (a partícula é muito maior que o caminho livre médio),
- $Kn \gg 1$ indica o transporte no regime molecular livre (a partícula possui tamanho aproximado das moléculas do gás) e
- $Kn \approx 1$ indica o transporte no regime de transição [Lee e Liu (1980)], onde se tem dificuldades para a caracterização do comportamento das partículas e os resultados obtidos não são confiáveis [Pui e Chen (1997)].

A perda da continuidade do meio está relacionada à interação das nanopartículas com o meio gasoso que as cerca. Em virtude de seu reduzido tamanho, da mesma ordem de grandeza do caminho livre médio das moléculas, as partículas “enxergam” o meio gasoso não mais como uma massa contínua e sim como um aglomerado de moléculas [Steffens (2007)].

A Lei de Stokes assume que a velocidade relativa do gás sobre a superfície da esfera é zero. Esta suposição não se satisfaz para partículas pequenas cujos tamanhos se aproximam do caminho livre médio do gás. Estas partículas sedimentam mais rapidamente que o predito pela Lei de Stokes, devido ao “deslizamento” do gás sobre a superfície da partícula. Em condições padrão, este erro chega a ser significativo, para partículas menores do que $1 \mu\text{m}$ [Vivas (2007)].

Fluxo iônico de partículas esféricas Ambos os carregamentos por difusão unipolar e bipolar foram estudados teoricamente e vários modelos que descrevem o fenômeno estão disponíveis na literatura. Segundo Biskos (2004), o processo é altamente complexo e não há uma única teoria para a faixa inteira de tamanhos de partículas. Diferentes modelos são comumente usados dependendo do tamanho relativo das partículas para o caminho livre médio iônico, ou em outras palavras, o regime de transporte tal como definido pelo número de Knudsen. Este último é definido como a razão do caminho livre médio dos íons sobre o diâmetro da partícula:

$$Kn = \frac{2\lambda_i}{d_p} \quad (2.51)$$

O transporte de espécies gasosas para as quais o caminho livre médio é muito maior comparado ao tamanho das partículas é descrito pela teorias do regime molecular livre, enquanto para partículas maiores as considerações macroscópicas do regime contínuo são

usadas. A situação, entretanto, tende a ser mais complicada para tamanhos de partícula comparáveis ao caminho livre médio de espécies iônicas, chamados de regime de transição, onde combinações das teorias do regime molecular livre e contínuo são usadas. Os parágrafos seguintes dão uma revisão das principais teorias de carregamento por difusão para os diferentes regimes de transporte.

Regime contínuo ($\text{Kn} \ll 1$) A equação de difusão-mobilidade bem estabelecida é usada para descrever o processo no regime contínuo. Em uma formulação geral, o fluxo de íons atravessando uma superfície esférica de raio r é [Biskos (2004)]:

$$J(r) = -4\pi r^2 \left(D_i \frac{dN_i}{dr} - Z_i N_i E(r) \right) \quad (2.52)$$

em que D_i e Z_i são o coeficiente de difusão e mobilidade elétrica dos íons respectivamente, N_i a concentração de íons, e E a força do campo elétrico à distância r do centro da partícula. A solução da Equação (2.52) foi dada por muitos autores independentemente [Arendt e Kallman (1925), Bricard (1949), Fuchs (1947), Pauthenier e Moreaut-Hanot (1932)] e expressa como o fluxo iônico para a partícula de tamanho específico:

$$J = \frac{4\pi D_i N_i}{\int_a^\infty \frac{1}{r^2} \exp\left(\frac{\phi(r)}{kT}\right) dr} \quad (2.53)$$

Aqui k é a constante de Boltzmann, T a temperatura do gás, e $\phi(r)$ o potencial à distância r do centro da partícula. Incluindo a força imagem, a última é descrita como:

$$\phi(r) = \int_r^\infty F dr = K_E \left[\frac{ne^2}{r} - \kappa \frac{a^3}{2r^2(r^2 - a^2)} \right] \quad (2.54)$$

Na equação acima, F é a força de interação íon-partícula, a o raio da partícula, $\kappa = \frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}$ e^2 o parâmetro força imagem para partículas com constante dielétrica ϵ , e $K_E = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)}$ sendo ϵ_0 a permissividade no vácuo. O primeiro termo entre colchetes corresponde à força coulômbica enquanto o segundo termo à força imagem induzida pelo íon.

Estimar a integral no denominador da Equação (2.53) pode ser difícil desde que a força imagem na superfície da partícula se torne infinita, e realmente uma solução analítica da teoria do regime contínuo incorporando a força imagem não existe. Considerando apenas a força Coulombica pode-se obter uma solução analítica do fluxo iônico para a partícula como segue:

$$J = K_E \frac{4\pi D_i N_i ne^2}{kT \left[\exp\left(K_E \frac{ne^2}{akT}\right) - 1 \right]} \quad (2.55)$$

Pode ser facilmente demonstrado que o efeito da força imagem diminui com o tamanho de partícula e se torna negligenciável para partículas maiores do que poucas centenas de nanômetros, portanto excluí-la do modelo contínuo é uma suposição razoável. Para partículas no regime molecular livre e de transição, entretanto, a força imagem é importante desde que o potencial associado se torne comparável a energia térmica média dos íons.

A teoria difusão-mobilidade foi validada experimentalmente por muitos autores. Dois dos mais representativos trabalhos incluem aqueles de Liu e Pui (1977) e Kirsch e Zagnit'ko (1981) que reportaram dados experimentais que concordam bem com a teoria e realçam o efeito negligenciável da força imagem para o regime contínuo.

Regime de transição ($Kn \approx 1$) Segundo Biskos (2004), duas aproximações amplamente aceitas existem para tratar o carregamento de difusão das partículas de aerossol no regime de transição (a) a teoria da esfera limite e (b) soluções aproximadas da equação de Boltzmann. A teoria da esfera limite assume duas regiões separadas por uma esfera imaginária concêntrica à partícula. Entre esta esfera e a superfície da partícula, o movimento dos íons é determinado pela velocidade térmica e interação potencial com a partícula, enquanto fora da esfera isto é descrito pela teoria macroscópica difusão-mobilidade. Fuchs (1963), combinando os dois fluxos na superfície da esfera limite, derivou a seguinte expressão para o fluxo iônico da partícula:

$$J = \frac{\pi \gamma \bar{c}_i \delta^2 N_i \exp\left(-\frac{\phi(\delta)}{kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{\phi(\delta)}{kT}\right) \frac{\gamma \bar{c}_i \delta^2}{4D_i} \int_{\infty}^r \frac{1}{r^2} \exp\left(\frac{\phi(r)}{kT}\right) dr} \quad (2.56)$$

em que γ é a probabilidade de um íon entrar na esfera limite para colidir e transferir sua carga para a partícula, $\bar{c}_i$ a velocidade térmica média dos íons [Equação (2.15)], e δ o raio da esfera limite dado por:

$$\delta = \frac{a^3}{\lambda_i^2} \left[\frac{\left(1 + \frac{\lambda_i}{a}\right)^5}{5} - \frac{\left(1 + \frac{\lambda_i^2}{a^2}\right) \left(1 + \frac{\lambda_i}{a}\right)^3}{3} + \frac{2}{15} \left(1 + \frac{\lambda_i^2}{a^2}\right)^{\frac{5}{2}} \right] \quad (2.57)$$

Na ausência de qualquer força elétrica, a probabilidade de colisão γ reduz ao quadrado da razão do raio da partícula sobre o raio da esfera limite ($\gamma = \frac{a^2}{\delta^2}$). Entretanto, para o caso de partículas carregadas, γ é calculado de acordo com o parâmetro de colisão b da distância apsoidal mínima. Natanson (1960) propôs que isto seja determinado por:

$$b^2 = r^2 \left[1 + \frac{2}{3kT} [\phi(\delta) - \phi(r)] \right] \quad (2.58)$$

Estabelecendo $\frac{db^2}{dr}=0$, pode-se calcular o parâmetro de colisão mínimo b_m e a probabilidade de colisão associada como $\gamma=\frac{b_m^2}{\delta^2}$. Hoppel e Frick (1986) forneceram estimativas corretas de probabilidades de colisão para diferentes tamanhos de partículas e concluíram que, quando apenas encontros atrativos são considerados, estes não são iguais à unidade como originalmente estabelecido por Fuchs (1963).

Gentry e Brock (1967) e Gentry (1972) derivaram uma solução aproximada da equação de colisão de Boltzmann pelo método da iteração de Knudsen. Marlow e Brock (1975) *apud* Biskos (2004), seguindo a mesma aproximação e considerando potenciais de interação força imagem e Coulombica, mostraram que o fluxo de íons para a partícula com raio a é:

$$J = \frac{\pi a^2 \bar{c}_i N_i E_0}{1 + \frac{\lambda E_1}{2\sqrt{\pi} E_0}} \quad (2.59)$$

em que E_0 e E_1 são as correções de zero e primeira ordem para o fluxo livre de moléculas, e $\lambda = \frac{a\sqrt{\pi}}{\lambda_i} \left(\frac{m_a + m_i}{m_i} \right)$. Os cálculos demonstram que o efeito da inclusão do termo força imagem resultam em taxas de transferência de íons significativamente maiores para números de Knudsen maiores do que 1. Huang et al. (1990) assinalaram um equívoco nesta teoria, e usando a mesma técnica mostrada para o fluxo iônico no regime molecular livre e de transição encontraram:

$$J = \pi a^2 \bar{c}_i N_i \left(E_0 - \frac{1}{\tau} E_1 \right) \quad (2.60)$$

Aqui, τ_s é o tempo de relaxação do sistema dado por:

$$\tau_s = \frac{D_i + D_p}{a} \sqrt{\frac{m_i}{kT}} \quad (2.61)$$

O problema complexo do carregamento de difusão no regime de transição foi assunto de muitos trabalhos experimentais. Adachi et al. (1985) encontraram boa concordância entre seus resultados experimentais e a teoria da esfera limite de Fuchs para partículas no regime de transição. Pui et al. (1988), comparando suas medições experimentais com a maioria das teorias disponíveis pelo tempo mostraram que o modelo de esfera limite descreve bem o fenômeno no regime de transição, enquanto a aproximação de Marlow [Marlow e Brock (1975)] é a mais apropriada para partículas com diâmetros menores do que 10 nm à pressão atmosférica. Adachi et al. (1992), usando um projeto inovador do carregador de difusão unipolar com perdas de partícula mínimas, mostraram que a aproximação nascimento e morte, empregando coeficientes de combinação determinados pela teoria da esfera limite, estima frações de partículas carregadas dentro de níveis de erro aceitáveis.

Regime molecular livre ($Kn \gg 1$) De acordo com Biskos (2004), a solução do problema de carregamento por difusão no regime molecular livre foi baseada na teoria cinética dos gases, enquanto em muitos casos as teorias de regime de transição foram estendidas para descrever o problema. White (1951), assumindo uma distribuição de Boltzmann espacial dos íons em torno de uma partícula carregada, derivou a seguinte expressão para prever o fluxo iônico médio nas partículas de aerossol:

$$J = \pi a^2 \bar{c}_i N_i \exp \left(-K_E \frac{ne^2}{akT} \right) \quad (2.62)$$

White inicialmente derivou e comparou a equação acima para partículas no regime contínuo, mas depois disso mostrou que o modelo é válido apenas para o regime molecular livre [Liu et al. (1967), Gentry e Brock (1967)]. Sua incapacidade de levar em consideração o efeito da força imagem pode resultar em erros significativos como assinalado mais tarde por Brock (1969), Brock (1970). A forma integrada da equação acima é amplamente usada e pode ser encontrada em muitos livros didáticos básicos [Willeke e Baron (1993) e Hinds (1999)].

Outra tentativa inicial para descrever o carregamento de difusão de partículas ultra-finas, mas desta vez incluindo o efeito da força imagem foi feito por Keefe e Nolan (1962) *apud* Biskos (2004). Considerando uma distribuição Maxwelliana de velocidades de íons eles derivaram o fluxo iônico para uma partícula descarregada como:

$$J = \pi a^2 \bar{c}_i N_i \left(1 + \sqrt{K_E \frac{\pi e^2}{2akT}} \right) \quad (2.63)$$

O termo em parênteses na equação acima é o fator de enriquecimento da força imagem. Em um trabalho posterior, Keefe et al. (1968) apresentaram cálculos numéricos de coeficientes de combinação de íons com partículas carregadas.

Fluxo iônico de partículas não esféricas Segundo Biskos (2004), as teorias de carregamento de difusão assumindo partículas de formato esférico têm sido amplamente usadas para descrever o processo com sucesso. Contudo, muitos estudos experimentais que examinam partículas de formato arbitrário mostram significantes desacordos quando comparadas com predições teóricas [Vomela e Whitby (1967), Kasper e Shaw (1983)], indicando que uma análise mais sofisticada é requerida.

Laframboise e Chang (1977) forneceram um dos primeiros modelos teóricos de carregamento de difusão para partículas não-esféricas. Baseado na equação de difusão-mobilidade do regime contínuo e obtendo soluções analíticas do campo elétrico em torno de partí-

culas carregadas esferoidais (oblatos e prolatos), eles derivaram a seguinte equação para calcular o fluxo iônico para partículas não-esféricas:

$$J = 4\pi N_i D_i \frac{L}{\ln(2L)} \frac{\phi \exp(-\phi)}{1 - \exp(-\phi) + Kn_e \phi} \quad (2.64)$$

Aqui L é a razão do diâmetro polar sobre o equatorial da partícula ($L \geq 1$ para partículas prolatas), $\phi = K_E \frac{ne^2 \ln(2L)}{akTL}$ é o potencial adimensional na superfície da partícula, e $Kn_e = \frac{4\pi D_i}{d_p \bar{c}_i \ln(2L)}$ é o número de Knudsen efetivo.

Chang (1981), em uma tentativa de fornecer um modelo mais simples e muito mais fácil de uso para tais partículas, derivou muitas equações de aproximação para os três regimes de transporte baseado na teoria de Laframboise. Para o caso particular de partículas prolatas no regime de transição o modelo de aproximação é como segue:

$$\phi = \begin{cases} 2[\sqrt{(1 + Kn'_e)^2 + (1 + Kn'_e)(1 + 2Kn'_e)K_{3\tau} - (1 + Kn'_e)}] / (1 + 2Kn'_e) & \text{para } \phi \leq 1 \\ K_{3\tau} & \text{para } \phi \leq 0, 1 \end{cases} \quad (2.65)$$

No qual $K_{3\tau} = \frac{e^2}{kT} \frac{N_i D_i t}{(1 + Kn'_e) \epsilon_0}$ e $Kn'_e = Kn_e \frac{\cos^{-1}(1/L)}{\ln(L + \sqrt{L^2 - 1})}$ para partículas prolatas. Wen et al. (1984a) seguindo as teorias mencionadas acima introduziram o termo diâmetro equivalente de carregamento ($d_{qe} = \frac{d_p L}{\ln(2L)}$) e em um trabalho subsequente [Wen et al. (1984b)], aproximando o aspecto da razão das partículas com o número de partículas elementares nos agregados de cadeia, compararam a teoria de Laframboise com resultados experimentais para o caso de carregamento bipolar.

Distribuição de cargas em partículas monodispersas A aproximação usual para resolver o problema do carregamento de difusão em gases ionizados unipolares é baseada na teoria de nascimento-e-morte como proposto por Boisdron e Brock (1970) *apud* Biskos (2004). De acordo com esta teoria, a evolução da distribuição de carga em partículas monodispersas é dada pela solução de um conjunto infinito de equações diferenciais de atraso (DDEs) como segue:

$$\frac{dN_{p,0}}{dt} = -\beta_0 N_{p,0} N_i \quad (2.66)$$

$$\frac{dN_{p,1}}{dt} = \beta_0 N_{p,0} N_i - \beta_1 N_{p,1} N_i \quad (2.67)$$

⋮

$$\frac{dN_{p,n}}{dt} = \beta_{n-1} N_{p,n-1} N_i - \beta_n N_{p,n} N_i \quad (2.68)$$

em que $N_{p,n}$ é a concentração numérica das partículas com n cargas elementares, N_i a concentração de íons, e β_n o coeficiente de combinação dos íons com partículas carregando n cargas elementares, dado por:

$$\beta_n = \frac{J_n}{N_i} \quad (2.69)$$

Aqui $J_n = \frac{dn}{dt}$ é o fluxo de íons para a partícula. Uma solução simultânea para o sistema acima de DDEs fornece a carga média e distribuição de carga nas partículas de um diâmetro específico expostas a condições $N_i t$ dadas. Na prática o número de equações a serem resolvidas é finito, embora este tenha que ser alto comparado à esperada média do número de cargas.

Um fenômeno mais complexo encontrado no carregamento de difusão tem sido investigado em outros trabalhos baseados na aproximação nascimento-e-morte. Marlow (1978a), aplicando o método nascimento-e-morte conseguiu incorporar a existência de muitas espécies no gás. No seu próximo artigo, Marlow (1978b) considerou a polidispersidade do aerossol e mostrou que o fenômeno é afetado pela densidade do número de partículas do gás.

Distribuição de cargas em partículas polidispersas

Neutralizador radioativo Segundo Biskos (2004), a distribuição de cargas em partículas carregadas bipolarmente é de alta importância quando o método é usado em instrumentos de amostragem de aerossol. Para prever a distribuição de carga, como por exemplo no neutralizador da TSI, os fabricantes usam o modelo proposto por Wiedensohler (1988). Este modelo consiste de uma aproximação da teoria da esfera limite da equação de Fuchs para partículas no regime de transição ($d_p \leq 70\text{nm}$ como indicado por Wiedensohler) e da solução analítica de Gunn [Gunn (1954), Gunn (1955)] para partículas maiores do que 70 nm. O modelo estatístico para as partículas no regime de transição pode ser expresso como:

$$f(n) = 10 \left[\sum_{i=0}^5 a_i(n) \left(\log \frac{d_p}{nm} \right)^i \right] \quad (2.70)$$

no qual $a_i(n)$ é o coeficiente de aproximação dado na Tabela 2.2.

Para partículas no regime contínuo a Equação (2.71) é usada para prever distribuições de carga bipolar.

Tabela 2.2: Coeficientes do modelo de distribuição bipolar (para Equação 2.70) [Biskos (2004)]

$a_i(n)$	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

$$f(n) = \frac{2K_E e}{\sqrt{d_p k T}} \exp \left[- \frac{\left(n - \frac{2d_p k T}{K_E e^2} \ln \left(\frac{\bar{c}_i^+ \bar{Z}_i^+}{\bar{c}_i^- \bar{Z}_i^-} \right) \right)^2}{\frac{d_p k T}{K_E e^2}} \right] \quad (2.71)$$

A Tabela 2.3 mostra as frações estimadas de partículas carregadas positivamente como uma função do tamanho de partícula para o neutralizador TSI usado por todo o trabalho experimental atual.

Tabela 2.3: Distribuição de cargas em partículas bipolarmente carregadas [Biskos (2004)]

Tamanho de partícula (nm)	Mobilidade elétrica ($m^2 V^{-1} s^{-1}$)	Fração de partículas carregadas					
		+1	+2	+3	+4	+5	+6
1	$2,1 \times 10^{-4}$	0,0045	0	0	0	0	0
10	$2,1 \times 10^{-6}$	0,0411	0	0	0	0	0
20	$5,4 \times 10^{-7}$	0,0846	0,0001	0	0	0	0
30	$2,5 \times 10^{-7}$	0,1206	0,0010	0	0	0	0
40	$1,4 \times 10^{-7}$	0,1485	0,0031	0	0	0	0
50	$9,4 \times 10^{-8}$	0,1695	0,0065	0	0	0	0
60	$6,7 \times 10^{-8}$	0,1851	0,0108	0	0	0	0
70	$5,1 \times 10^{-8}$	0,1965	0,0157	0,0002	0	0	0
80	$4,0 \times 10^{-8}$	0,2046	0,0211	0,0005	0	0	0
90	$3,2 \times 10^{-8}$	0,2101	0,0263	0,0010	0	0	0
100	$2,7 \times 10^{-8}$	0,2137	0,0317	0,0017	0	0	0
200	$8,8 \times 10^{-9}$	0,2042	0,0718	0,0153	0,0018	0,0001	0
300	$4,9 \times 10^{-9}$	0,1782	0,0878	0,0292	0,0068	0,0010	0,0001
400	$3,3 \times 10^{-9}$	0,1566	0,0910	0,0384	0,0124	0,0030	0,0005
500	$2,5 \times 10^{-9}$	0,1403	0,0890	0,0440	0,0173	0,0055	0,0014
600	$2,0 \times 10^{-9}$	0,1282	0,0856	0,0472	0,0213	0,0079	0,0024
700	$1,7 \times 10^{-9}$	0,1191	0,0820	0,0491	0,0243	0,0102	0,0037
800	$1,4 \times 10^{-9}$	0,1124	0,0790	0,0499	0,0265	0,0122	0,0049
900	$1,2 \times 10^{-9}$	0,1075	0,0767	0,0501	0,0281	0,0139	0,0061
1000	$1,1 \times 10^{-9}$	0,1038	0,0753	0,0499	0,0293	0,0154	0,0072

Analisador de mobilidade diferencial O desempenho do DMA pode ser descrito pela função transferência $\Omega(Z_p, Z_p^*)$ do instrumento. Os dois modelos amplamente aceitos da função transferência do DMA por Knutson e Whitby (1975) e Stolzenburg (1988) *apud* Biskos (2004) são descritos nos seguintes parágrafos.

Knutson e Whitby (1975), combinando a função corrente do escoamento com a função fluxo elétrico na coluna, determinaram a mobilidade elétrica no ponto central como:

$$Z_p^* = \frac{(Q_{sh} + Q_{ex}) \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}{4\pi V L} \quad (2.72)$$

em que Q_{sh} e Q_{ex} são as vazões de invólucro de entrada e excesso de saída, r_2 e r_1 os raios interno e externo do DMA respectivamente, V o potencial da haste central e L a distância da fenda de saída de fluxo monodisperso da entrada de aerossol. A função transferência proposta no mesmo trabalho pode ser expressa como:

$$\Omega = \frac{1}{Q_a} \times \max \left\{ 0, \min \left[Q_a, Q_s, \left(\frac{Q_a + Q_s}{2} \right) - \left| 2\pi Z_p \Delta\Phi + \frac{Q_{sh} + Q_{ex}}{2} \right| \right] \right\} \quad (2.73)$$

em que $\Delta\Phi$ pode ser aproximado por $\frac{L}{\ln(r_2/r_1)}$.

Stolzenburg (1988) propôs um modelo mais detalhado para a estimação da função transferência para o DMA. Isto pode ser expresso como:

$$\begin{aligned} \Omega(Z_p, Z_p^*) = \frac{1}{\beta(1-\delta)} & \left(|\bar{Z}_p - (1+\beta)| + |\bar{Z}_p - (1-\beta)| \right. \\ & \left. - |\bar{Z}_p - (1+\beta\delta)| - |\bar{Z}_p - (1-\beta\delta)| \right) \end{aligned} \quad (2.74)$$

em que β e δ são parâmetros de fluxo adimensionais, e $\bar{Z}_p$ a mobilidade elétrica adimensional. Pode ser facilmente mostrado que a Equação (2.74) pode ser reduzida para a Equação (2.73) [Stolzenburg (1988)]. Contudo, a maior contribuição do trabalho de Stolzenburg foi a introdução da difusividade na função transferência. Levando a difusividade da partícula em consideração, a função transferência de um DMA pode ser expressa como:

$$\begin{aligned} \Omega = \frac{\bar{\sigma}}{\sqrt{2}\beta(1-\delta)} & \left[\varepsilon \left(\frac{\bar{Z}_p - (1+\beta)}{\sqrt{2}\bar{\sigma}} \right) + \varepsilon \left(\frac{\bar{Z}_p - (1-\beta)}{\sqrt{2}\bar{\sigma}} \right) \right. \\ & \left. - \varepsilon \left(\frac{\bar{Z}_p - (1+\beta\delta)}{\sqrt{2}\bar{\sigma}} \right) - \varepsilon \left(\frac{\bar{Z}_p - (1-\beta\delta)}{\sqrt{2}\bar{\sigma}} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.75)$$

Aqui $\bar{Z}_p$ é a mobilidade da partícula adimensional dada por:

$$\bar{Z}_p = \frac{4\pi L V Z_p}{(Q_{sh} + Q_{ex}) \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)} \quad (2.76)$$

Os parâmetros de fluxo adimensionais β e δ são:

$$\beta = \frac{Q_a + Q_s}{Q_{sh} + Q_{ex}} \quad (2.77)$$

$$\delta = \frac{Q_s - Q_a}{Q_a + Q_s} \quad (2.78)$$

$\bar{\sigma}$ é o deslocamento difusional adimensional da partícula no classificador:

$$\bar{\sigma}^2 = G \bar{Z}_p \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right) \frac{kT}{ne} \quad (2.79)$$

em que G é o fator geométrico definido como:

$$G = 4 \frac{(1 + \beta)^2}{1 - \gamma} \left[I(\gamma) + \frac{1}{(2\kappa(1 + \beta))^2} \right] \quad (2.80)$$

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

$$\gamma = \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2 \quad (2.81)$$

$$\kappa = \frac{Lr_b}{(r_2^2 - r_1^2)} \quad (2.82)$$

$$I(\gamma) = \frac{\frac{1}{4}(1 - \gamma^2)(1 - \gamma^2) + \frac{5}{18}(1 - \gamma^3)(1 - \gamma)\ln\gamma + \frac{1}{12}(1 - \gamma^4)\ln^2\gamma}{(1 - \gamma) \left[-\frac{1}{2}(1 + \gamma)\ln\gamma - (1 - \gamma) \right]^2} \quad (2.83)$$

Finalmente,

$$\varepsilon(x) = \int_0^x \operatorname{erf}(u) du = xe(x) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-x^2) \quad (2.84)$$

2.3 Classificação por mobilidade elétrica

2.3.1 Teoria

Classificadores por mobilidade elétrica separam partículas carregadas de aerossol baseadas em suas habilidades de migrarem através de um fluxo de ar limpo dentro de um campo elétrico. Originalmente desenvolvido para investigar íons atmosféricos [Zeleny (1898), Zeleny (1900), Zeleny (1929), Erikson (1921)] a técnica foi logo reconhecida como a mais eficiente para a classificação de partículas ultrafinas [Rohmann (1923), Hewitt (1957), Whitby e Clark (1966), Knutson (1976)]. Arranjos de classificadores de mobilidade elétrica variando de simples pratos-paralelos até geometrias radiais mais complicadas foram propostas e usadas com sucesso. Contudo, os classificadores por mobilidade elétrica de aerossóis mais comuns empregam configurações anulares onde a amostra se movendo axialmente é exposta ao campo elétrico radial (por exemplo DMAs).

Os parágrafos seguintes introduzem os conceitos fundamentais e métodos para a caracterização de classificadores de mobilidade elétrica. Uma discussão das equações que descrevem o movimento de partículas carregadas em campos elétricos é apresentada e a função transferência da classificação é definida. Fenômenos como a ampliação difusional e perdas de parede que degradam a resolução de classificação são também mencionados. Embora as teorias básicas e conceitos de classificação por mobilidade elétrica se apliquem para qualquer geometria, a discussão apresentada nesta seção é focada em arranjos anulares usando como exemplo o DMA [Biskos (2004)].

Movimento de partículas carregadas em campos elétricos

O movimento de partículas carregadas em um campo elétrico pode ser bem descrito por considerações físicas simples e uma boa discussão do problema pode ser encontrada em muitos livros [por exemplo Fuchs (1964)]. Para o caso particular de geometrias anulares onde a amostra de aerossol entra no classificador em um escoamento axial e as partículas carregadas migram ao longo da direção radial do campo elétrico, o movimento de partículas carregadas pode ser descrito como segue:

$$\frac{dr}{dt} = u_r + Z_p E_r \quad e \quad \frac{dz}{dt} = u_z + Z_p E_z \quad (2.85)$$

no qual r e z denotam as dimensões radial e axial do classificador, u_r e u_z as componentes da velocidade de escoamento radial e axial, E_r e E_z as componentes radial e axial do campo elétrico e Z_p a mobilidade elétrica das partículas. Quando um campo elétrico uniforme é estabelecido entre os dois eletrodos do classificador (como no DMA), as componentes do

campo elétrico são dadas pelas seguintes relações [Knutson e Whitby (1975)]:

$$E_r = \frac{V}{r \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad e \quad E_z \approx 0 \quad (2.86)$$

(campo elétrico em tubos cilíndricos concêntricos)

Aqui r_1 e r_2 são os raios dos eletrodos interno e externo respectivamente. Assumindo que a componente de velocidade radial para um escoamento anular laminar é zero ($u_r = 0$) e combinando as equações acima, as trajetórias de partículas carregadas podem ser descritas por:

$$\frac{d_r}{d_z} = \frac{\frac{d_r}{dt}}{\frac{d_z}{dt}} = \frac{V Z_p}{r u_z \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (2.87)$$

Integrando a Equação (2.87) pode-se determinar os caminhos de migração de partículas carregadas e destes seus locais de saída à jusante da entrada do aerossol dadas suas mobilidades elétricas, a velocidade principal de escoamento e a força do campo elétrico:

$$\int_{r_{in}}^{r_2} 2\pi r u_z dr = \int_0^L \frac{2\pi V Z_p}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} dz \quad (2.88)$$

A integral do lado esquerdo da Equação (2.88) é a taxa de fluxo volumétrico no fluxo envolvido entre r_{in} e r_2 com r_{in} sendo a posição radial na qual as partículas entram no classificador. Assumindo que este fluxo envolvido inclui o fluxo total Q_t dentro do dispositivo (isto é uma tentativa razoável se as partículas entram no classificador em um fluxo ligado ou muito perto de um eletrodo), a partícula de mobilidade crítica que é coletada no outro eletrodo a uma distância L abaixo da entrada do aerossol pode ser calculada como:

$$Z_p = \frac{Q_t \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2\pi V L} \quad (2.89)$$

Para o caso particular do DMA, a mobilidade da partícula no ponto médio Z_p^* (ou seja, a mobilidade da partícula que entra no meio do fluxo de entrada do aerossol e sai no meio do fluxo de amostra monodispersa) é descrita pela seguinte relação [Knutson e Whitby (1975)]:

$$Z_p^* = \frac{(Q_s + Q_m) \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{4\pi V L} \quad (2.90)$$

em que Q_s e Q_m são a entrada de ar invólucro e o fluxo de saída principais.

2.3.2 A função transferência

De acordo com Biskos (2004), a função transferência Ω de qualquer sistema de classificação por mobilidade elétrica é definida como a probabilidade de uma partícula de aerossol, com mobilidade Z_p que entra na coluna de classificação, chegar a uma localização específica à jusante do dispositivo. A Figura 2.4 dá uma representação esquemática da função de transferência para um simples arranjo de classificação onde partículas são introduzidas através de uma entrada de aerossol e são coletadas em um sensor específico à jusante do escoamento. É evidente que partículas com mobilidades maiores e menores do que a do ponto central são coletadas antes e depois do sensor respectivamente. Apenas partículas dentro de uma faixa de mobilidades perto da mobilidade da partícula no ponto central serão coletadas no sensor resultando em uma forma triangular ou trapezoidal da função transferência.

Em classificadores de aerossol típicos como o DMA, onde a amplitude do ponto de coleta (fenda de saída como mostrado na Figura 2.4) é muito estreita comparada com o comprimento total da coluna, as funções transferência geralmente têm uma forma triangular para uma ampla faixa de condições de operação. Em outros instrumentos que têm maiores pontos de coleta (como os anéis de eletrodo do DMS), as características geométricas levam a uma função transferência trapezoidal.

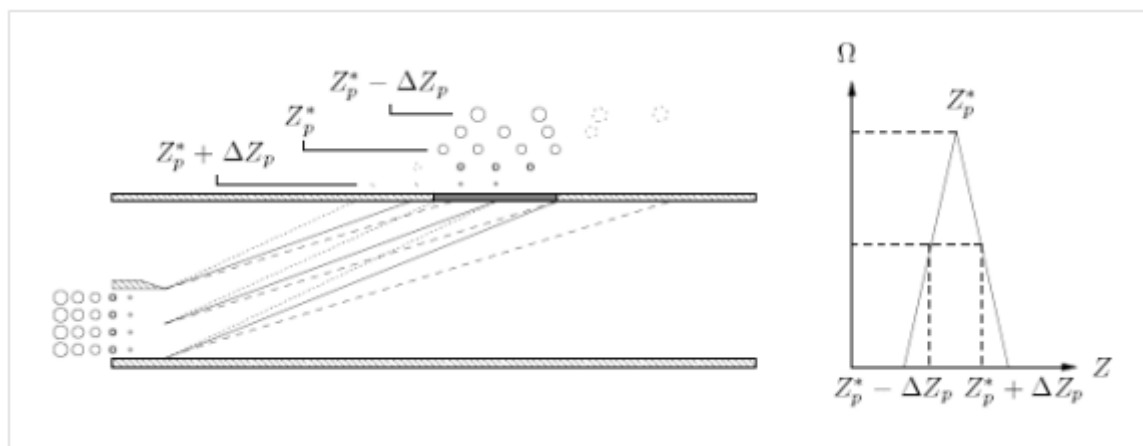


Figura 2.4: Representação esquemática da função transferência de classificação. Círculos sólidos representam partículas na amostra de aerossol que são coletadas no sensor (área cinza no eletrodo superior) enquanto linhas tracejadas denotam partículas que chegam antes ou depois do ponto de coleta [Biskos (2004)]

2.3.3 Tempo de residência

Segundo Biskos (2004), o carregamento de partículas depende do produto da concentração de íons com o tempo de residência das partículas do aerossol no carregador. Dada

a geometria anular do carregador, este tempo de residência t pode ser expresso como:

$$t = \frac{\pi (r_2^2 - r_1^2) L P}{Q_a P_r} \quad (2.91)$$

em que L é o comprimento da região de carregamento, Q_a a taxa de fluxo do aerossol, P a pressão de operação do carregador, e P_r a pressão de referência (atmosférica). Para a taxa de fluxo de aerossol de operação padrão de 5 L min^{-1} , o tempo de residência médio das partículas no carregador é aproximadamente $1,7 \text{ s}$ à pressão atmosférica.

2.3.4 Função de Transferência do classificador DMS

De acordo com Biskos (2004), esta seção dá uma derivação teórica da função transferência do classificador DMS. A análise é baseada na aproximação da direção da partícula proposta por Stolzenburg (1988) para a derivação da função transferência do DMA, e aqui é desenvolvido para classificadores tipo DMS. A função transferência do classificador é dada pela seguinte equação integral:

$$\Omega = \int_{\psi_2}^{\psi_3} \left[\int_{\Phi_1}^{\Phi_2} f_{trans}(\Phi_{out}, \psi_{in}) d\Phi_{out} \right] f_{in}(\psi_{in}) d\psi_{in} \quad (2.92)$$

no qual f_{in} e f_{trans} representam a entrada e probabilidade de transferência. Assumindo que a probabilidade de entrada (a probabilidade de uma partícula entrar no classificador em uma direção específica) é uniforme pode-se expressar isto como:

$$f_{in}(\psi_{in}) = \frac{1}{\psi_3 - \psi_2} \quad (2.93)$$

Para partículas não-difusivas a função de probabilidade de transferência (a probabilidade de uma partícula que entra no classificador na direção ψ_{in} chegar a um local onde a linha de campo elétrico é ψ_{out}) pode ser escrita como:

$$f_{trans}(\Phi_{out}, \psi_{in}) = \delta_D(\psi_1 - \psi_{in} + Z_p \Phi_{out}) \quad (2.94)$$

em que δ_D é a função delta de Dirac. Assumindo que o deslocamento difusional das partículas a respeito de suas trajetórias é descrito pela distribuição Gaussiana, então para partículas difusivas pode-se escrever:

$$f_{trans}(\Phi_{out}, \psi_{in}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\Gamma} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\psi_1 - \psi_{in} + Z_p \Phi_{out}}{\sigma_\Gamma} \right)^2 \right] \quad (2.95)$$

2.3.5 Resolução de classificação

Na discussão anterior da função transferência tem-se usado o termo resolução com bastante frequência. Embora o conceito seja bastante óbvio e não necessite explanação futura, deve ser mencionado que a resolução de classificadores de mobilidade é geralmente definida baseada preferencialmente em mobilidade elétrica do que o tamanho das partículas [Biskos (2004)]. Dadas as condições de operação e para o canal particular do classificador, a resolução pode ser definida como a razão da mobilidade no pico da função transferência associada pela largura total da função transferência na metade do valor máximo da mobilidade (FWHM) [Zhang e Flagan (1996)]:

$$R = \frac{Z_p^*}{\Delta Z_{p,FWHM}^*} \quad (2.96)$$

Pode-se facilmente derivar uma expressão para a resolução de tamanho de um classificador particular pelo uso da definição acima. Entretanto, isto pode ser mais complicado desde que a conversão de mobilidade elétrica para tamanho requer informação do número real de cargas elementares nas partículas. Por esta razão, tem sido prática comum comparar instrumentos em termos de suas mobilidade elétricas preferencialmente do que resolução de tamanho.

Flagan (1999), definindo o número Peclet de migração que reflete a importância do transporte difusional na migração eletroforética das partículas ao longo do classificador, mostrou que a resolução de espectrômetros de mobilidade é melhorada sob campos elétricos mais fortes e derivou as seguintes equações para a resolução difusiva e não-difusiva ideal do DMA:

$$R_{nd} = \frac{1}{\beta (1 + |\delta|)} \quad (2.97)$$

$$R_{diff} = 0,425 \frac{Pe_{mig}}{G} \quad (2.98)$$

em que β e δ são os parâmetros de escoamento adimensionais, e G é o fator geométrico. O movimento browniano das partículas reduz a resolução de qualquer classificador causando o fato de partículas desviarem de suas trajetórias de migração eletroforéticas ideais. Independente da degradação de resolução, a difusividade da partícula pode causar problemas nos procedimentos de inversão de dados devido à interferência canal-cruzado.

2.4 Espectrômetros de aerossóis

De acordo com Biskos (2004), uma grande variedade de espectrômetros baseados em diferentes princípios de operação são descritos na literatura. Cada instrumento classifica e mede partículas baseado em algumas propriedades específicas (por exemplo, mobilidade elétrica, diâmetro aerodinâmico, massa de partículas, emissão fotoelétrica, etc.) que se relacionam com o tamanho. Para que sejam medidos diâmetros de partículas em uma faixa inteira de tamanhos (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. Tem sido verificado que para partículas de tamanho abaixo de 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.

As técnicas de mobilidade elétrica foram inicialmente desenvolvidas para medir íons em gases [Zeleny (1898); Zeleny (1900); Zeleny (1929)]. Por volta dos anos 20 e 30 quando a técnica foi amplamente aceita, pesquisadores começaram a perceber que íons mais pesados (que são chamados agora de nanopartículas) existiam na atmosfera [Erikson (1922); Erikson (1927); Chapman (1937)]. Rohmann (1923) foi talvez um dos primeiros investigadores a empregar o método para a medição de partículas em suspensão na atmosfera. Entretanto, foi até meados dos anos 60 que a técnica foi descoberta ser útil para analisar distribuições de tamanho de aerossóis e os primeiros analisadores de mobilidade (por exemplo o Analisador de Aerossol Whitby) [Whitby e Clark (1966)] foram comercializados. Uma boa revisão dos projetos disponíveis é dada por Tammet (1970).

Entre os instrumentos disponíveis para medições de partículas por mobilidade elétrica estão o Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), o Electrical Aerosol Analyser (EAA), o Electrical Aerosol Spectrometer da Universidade de Tartu (EAS) e o Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS). Embora estes instrumentos sejam todos desenvolvidos para medir distribuições de tamanho de aerossol usando os mesmos princípios, um deve demonstrar ser melhor que os outros para aplicações específicas dependendo da faixa de tamanho real e concentração das partículas a serem medidas, bem como o tempo de resposta e resolução do espectro requerido. O projeto básico do DMS é focado nas maiores modificações feitas comparadas ao seu antecessor, o protótipo Fast Aerosol Spectrometer (FAS), e uma descrição mais técnica de diferentes componentes do instrumento é detalhada.

2.4.1 Classificador de partículas por mobilidade de varredura (Scanning Mobility Particle Sizer-SMPS)

Segundo Biskos (2004), o SMPS é um dos instrumentos mais amplamente usados para medir espectro de aerossol na faixa de tamanho de 3-1000 nm. O instrumento consiste de três partes principais: o carregador de partículas, a coluna de classificação e o sistema de detecção.

Carregador bipolar radioativo

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 a fonte ^{85}Kr colocada ao longo do centro. A radiação β , gerada pela fonte radioativa produz muitas centenas de 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, estas últimas mais abundantes. Uma descrição detalhada do neutralizador é dada por Liu e Pui (1974a), enquanto evidência da distribuição de carga assimétrica nas partículas é fornecida por Wiedensohler e Fissan (1991).

Analizador de Mobilidade Diferencial(DMA)

Após o neutralizador, o fluxo de aerossol entra em um Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA). O DMA, o qual classifica partículas de acordo com suas mobilidades elétricas, consiste de dois eletrodos concêntricos com a haste interna mantida à tensão negativa controlada e o tubo externo eletricamente aterrado. O aerossol polidisperso entra no DMA em um fluxo periférico perto do eletrodo externo circundando o fluxo de ar invólucro livre de partículas. O ar invólucro é introduzido no DMA do mesmo final da coluna em torno da haste central e ambos os fluxos de corrente escoam na mesma direção. O estreito anel de entrada de aerossol é desenvolvido para distribuir uniformemente as partículas no fluxo principal do instrumento, o qual, mantido laminar, facilita a alta resolução de classificação.

Dependendo da polaridade, partículas carregadas movem em direção ou para longe da haste central em alta tensão, enquanto que partículas não carregadas não são afetadas pelo campo elétrico na coluna. Partículas positivamente carregadas precipitam ao longo da haste central e suas localizações de coleta, descendente da entrada do aerossol, são uma

função de suas mobilidades elétricas e condições de operação do DMA (fluxo e tensão da haste central). Partículas de alta mobilidade elétrica precipitam perto da entrada do aerossol enquanto partículas de mobilidades mais baixas precipitam mais abaixo da coluna. Partículas dentro de uma estreita faixa de mobilidades saem do DMA através do fluxo de amostra monodisperso (uma fenda circular na haste central localizada na base do DMA). O fluxo monodisperso é então transferido para o detector onde concentrações de números de partículas são medidas. Todas as partículas remanescentes saem do DMA via fluxo de excesso.

Originalmente o DMA foi desenvolvido para gerar amostras de partículas monodispersas de aerossóis polidispersos para propostas de calibração [Liu e Pui (1974c)], e foi no trabalho de Knutson e Whitby (1975) que o instrumento foi usado para a medição de distribuições de tamanho de aerossóis. Trabalhos futuros de Hoppel (1978) e Haaf (1980), que propuseram teorias para determinar distribuições de tamanho de medições de mobilidade pelo DMA, mostraram que a técnica poderia ser muito poderosa.

Os DMAs atuais são baseados no projeto proposto por Hewitt (1957). A amplamente usada coluna longa TSI-DMA (Long-DMA) é baseada na versão melhorada do analisador de mobilidade de Hewitt proposto por Knutson e Whitby (1975). 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. Muitos grupos de pesquisa têm focado nas limitações do DMA e feito projetos melhorados alcançando maiores eficiências para partículas menores. Winklmayr et al. (1991) desenvolveram um DMA cilíndrico (o DMA-Vienna) com uma entrada original de aerossol com fluxo tangencial que minimiza perdas por difusão. Reduzindo o tempo de residência das partículas no DMA pelo encurtamento do comprimento total e aumentando o fluxo das correntes de entrada eles alcançaram maiores eficiências de transmissão e conseguiram classificar partículas com diâmetros tão baixos quanto 1 nm. Trabalhando neste sentido, Chen et al. (1998) desenvolveram e testaram um novo DMA cilíndrico (o Nano-DMA) que usa uma entrada de aerossol modificada e uma coluna muito mais curta (comparada ao Long-DMA). Um projeto mais inovador tem sido proposto por Zhang et al. (1995) e mais tarde por Mesbah et al. (1997) que independentemente desenvolveram o Radial DMA (R-DMA). O R-DMA classifica partículas em um fluxo radial em direção ao centro dos dois eletrodos de discos paralelos. Altas eficiências de transmissão de partículas ultrafinas têm feito o R-DMA um instrumento muito útil, embora tenha sido verificado que a sua resolução é mais baixa do que o esperado para uma faixa maior de tamanhos de partículas.

Contador de partículas por condensação(CPC)

O fluxo de amostra monodispersa do DMA é direcionado para o contador de partículas que mede a concentração numérica das partículas. Ambas as técnicas ótica e elétrica podem ser usadas para detecção de partículas e contagem dependendo do número de concentração de partículas esperado e a carga principal das partículas. Geralmente, quando um carregador bipolar é usado ascendentemente ao classificador, contadores que dependem de detectores ópticos são mais eficientes desde que apenas uma pequena fração do total de partículas esteja na saída do DMA monodisperso, resultando em uma amostra de concentração baixa em partículas fracamente carregadas. Eletrômetros são geralmente preferidos em combinação com carregadores unipolares que alcançam maior carga no aerossol o qual por sua vez pode gerar um sinal bem acima da sensibilidade dos eletrômetros.

O CPC consiste de três partes principais: o tubo de saturação, o tubo de condensação e o sistema de detecção óptico. A amostra de entrada passa primeiro através do saturador onde o aerossol se torna saturado com isopropanol. Depois do saturador o aerossol entra no tubo de condensação, o qual, mantido a 10°C, faz com que o isopropanol condense sobre as partículas e as últimas cresçam em gotas maiores. Finalmente, as gotas crescidas passam através do sistema de detecção óptico onde seus números totais são medidos. Contadores de partículas simples como o CPC são dispositivos muito mais poderosos do que contadores de partículas múltiplos que medem a extinção da luz através do aerossol [Sinclair e Hoopes (1975), Davies e Egilmez (1985)]. Em princípio, suas habilidades de detectar partículas simples os fazem capazes de medir concentração de partículas abaixo de qualquer nível.

2.4.2 Analisador de aerossol elétrico (Electrical Aerosol Analyser-EAA)

De acordo com Biskos (2004), o EAA pode ser considerado como o antecessor do SMPS. Originalmente descrito e testado por Whitby e Clark (1966) ficou conhecido como Analisador de Aerossol Whitby (WAA) nos primeiros anos. 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.

Partículas carregadas que passam através da seção de classificação são direcionadas

através de uma pequena fenda na saída do instrumento para o eletrômetro gaiola de Faraday onde a carga total do aerossol é medida. As medições são então convertidas para concentrações de números de partículas dada a carga média nas partículas. Variando a tensão na haste coletora no classificador, partículas de diferentes mobilidades são detectadas pelo eletrômetro, e a distribuição de tamanho do aerossol é medida. O instrumento, originalmente desenvolvido e testado por Liu et al. (1974) foi comercialmente disponível pela TSI com algumas modificações como descrito mais tarde por Liu e Pui (1975). 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 inteira em 11 passos de varredura.

2.4.3 Espectrômetro de aerossol elétrico da Universidade de Tartu (Electrical Aerosol Spectrometer-EAS)

Segundo Biskos (2004), o EAS desenvolvido na Universidade de Tartu é capaz de medir a distribuição de tamanhos de partícula na faixa de tamanho de 10 nm a 10 μm por métodos de mobilidade elétrica [Tammet et al. (1998), Tammet et al. (2002)]. O instrumento consiste de dois analisadores de mobilidade diferencial operando em paralelo. A principal diferença entre os dois tubos paralelos reside no método de carregamento; uma coluna usa o carregamento de difusão unipolar enquanto a outra emprega o carregamento de campo para carregar as partículas.

O carregamento de difusão fornece boa resolução para partículas menores do que 1 μm enquanto que o carregamento de campo prova ser superior para partículas na faixa 1-10 μm devido à relação entre mobilidade elétrica e diâmetro da partícula. Combinando medições de ambas as colunas, a distribuição de tamanho total é estimada. O diâmetro da haste central da coluna de carregamento por difusão aumenta a jusante da entrada do aerossol para melhorar ainda mais a resolução do instrumento. Contudo, devido ao EAS cobrir tal faixa ampla de tamanho, sua resolução é significativamente mais baixa comparada àquela do SMPS para a faixa de tamanho submicrométrico.

Em ambas as colunas as partículas entram na seção de classificação perto da haste central e são defletidas em direção ao eletrodo externo. As partículas carregadas defletidas radialmente são coletadas em 32 eletrodos isolados colocados na superfície interna da carcaça externa. Estes eletrodos são conectados a eletrômetros sensitivos que medem a carga total do aerossol em diferentes faixas de mobilidade. Os sinais das correntes são então usados para determinar concentrações de números de partículas para cada fração de tamanho de partículas. Os sinais de saída das 2 colunas são registrados simultaneamente, e são processados usando um algoritmo de inversão de dados que fornece a saída final da

distribuição de tamanho do aerossol.

A resposta de tempo do EAS é aproximadamente 1 segundo para a taxa de amostragem mais rápida. Entretanto, para medições de distribuição de tamanho estatisticamente significantes, um tempo típico de 5 segundos é requerido. O número de concentração de partículas que o EAS pode medir varia com o tamanho das partículas, isto é 10^2 - 10^5 partículas cm^{-3} para partículas menores que 10 nm e 2×10^{-2} - 5×10^1 partículas cm^{-3} para partículas maiores do que 10 μm .

2.4.4 Classificador de partículas por máquina de exaustão (Engine Exhaust Particle Sizer-EEPS)

O Engine Exhaust Particle Sizer (EEPS) [Johnson et al. (2003)] é um instrumento para medições de aerossol de resposta rápida. O EEPS, o qual é comercialmente disponível pela TSI, é similar ao EAS descrito acima e ao DMS. Empregando um carregador de difusão unipolar para carregar a amostra de aerossol que entra e um classificador eletrostático para separar partículas de acordo com suas mobilidades elétricas, ele detecta e mede concentrações de partículas por uma série de 32 eletrômetros ao longo da coluna. Distribuições de tamanho de partícula são então estimadas usando medições atuais de canais individuais e um algoritmo de inversão de dados.

Segundo Biskos (2004), sua principal diferença com o DMS é que ele opera à pressão atmosférica. Isto limita a faixa de tamanho de partícula detectável o qual é reportado ser de 5,6 a 560 nm. Muitas outras diferenças entre os 2 instrumentos são prováveis de existir. Neste ponto, contudo, apenas poucas diferenças básicas podem ser citadas desde que os detalhes exatos do projeto do EEPS não são conhecidos.

2.4.5 Espectrômetro de aerossol rápido (Fast Aerosol Spectrometer-FAS)

Segundo Biskos (2004), o instrumento emprega uma lâmpada de UV para carregar fotoeletricamente o aerossol que entra, 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 e Siegmann (1986) que também assinalou os limites de uso de carregamento fotoelétrico do instrumento para partículas com propriedades do material específicas.

Os parágrafos seguintes dão uma descrição mais detalhada das diferentes partes do FAS.

Carregador de Aerossol

O Fast Aerosol Spectrometer emprega uma lâmpada de excimer cilíndrica de KrCl que produz fótons em um comprimento de onda de 222 nm (5,6 eV). Isto é alimentado por uma fonte AC (± 4 kV) de pulso de onda triangular a uma frequência de 40 kHz através de um eletrodo enrolado no interior da lâmpada, o eletrodo externo, o qual serve para alojar a seção de carga, que é mantida aterrada. A lâmpada tem um diâmetro interno de 18 mm e um comprimento total de 120 mm [Graskow (2001)].

O aerossol é tirado através de uma seção de carga em um tubo de alta pureza de quartzo fundido concentricamente alinhado ao centro da lâmpada de excimer. O diâmetro interno do tubo é 10 mm e é maior comparado a lâmpada de excimer que permite ambas as conexões com a próxima seção (classificação) e a entrada de aerossol. As partículas são expostas a luz UV por poucas centenas de milissegundos dependendo da taxa de fluxo da amostra. O tubo de fluxo de aerossol é transparente a luz UV, e com o objetivo de garantir uma operação estável do instrumento, uma limpeza frequente de quaisquer impurezas potenciais antes da operação é requerida.

O fluxo de ar de invólucro usado no classificador entra no instrumento no início da seção de carga. Passando através da lâmpada de excimer, mas fora do tubo que carrega o aerossol, é direcionado ao classificador.

Coluna de classificação

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 o fluxo total permaneça suave e estratificado. O fluxo de ar de invólucro é mantido uniforme com a ajuda de uma tela de distribuição de fluxo localizada entre o carregamento e a seção de classificação.

A haste central é feita de aço inoxidável e polida para um acabamento superficial extremamente fino para evitar a distorção do campo elétrico e coronas que podem ser

causadas 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 (CC) ajustável no qual a faixa de tensão varia entre 1 e 10 kV. A coluna de classificação é de 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 pousam 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 mobilidades são coletadas em um dos onze anéis eletrômetros isolados na superfície interna da carcaça externa.

Detecção de partícula e Medição

Como mencionado anteriormente, a superfície interna da carcaça do classificador, onde as partículas carregadas desviadas pousam, consiste de anéis isolados eletricamente e diversos ativos. Um anel postiço adicional é colocado na saída da seção de classificação para garantir uniformidade de ambos os campos de fluxo e elétrico. Cada anel ativo é conectado a um eletrômetro sensível. Quando as partículas caem sobre os anéis de eletrômetros, elas transferem a sua carga líquida e a corrente resultante é relacionada ao número de concentração para faixas específicas de tamanhos de partículas. Contudo, o número exato de cargas elementares carregadas pelas partículas tem que ser conhecido de modo que as medições de concentração numérica das partículas sejam corretamente estimadas.

A resolução e faixa de tamanho do instrumento são determinadas principalmente pelo número e largura dos anéis de eletrômetros. Tendo em mente que a largura dos anéis de eletrômetros tem que ser finita de modo que um número significativo de partículas carregadas possa ser coletado para produzir correntes mensuráveis, o número de anéis eletrômetros usados no classificador é limitado pela sensibilidade dos eletrômetros. Outro fator que determina a resolução é a largura do escoamento de aerossol. Onze anéis de eletrômetros foram usados no protótipo FAS desenvolvido por Graskow (2001), resultando na classificação da amostra de aerossol em onze faixas de tamanho. Cada anel era de 10 mm de largura com uma lacuna de 0,6 mm no meio.

O circuito eletrômetro usado para medição de partícula no FAS emprega o amplificador Analog Device AD549L. A sensibilidade do eletrômetro é bastante crítica para tais instrumentos uma vez que determina o intervalo de concentração de partículas que pode

ser medido.

2.4.6 Espectrômetro de mobilidade diferencial (Differential Mobility Spectrometer-DMS)

Os parágrafos seguintes dão um breve esboço do DMS focando nas maiores diferenças comparadas com o seu predecessor, o FAS.

Segundo Biskos (2004), em comum com qualquer outro instrumento que determina o espectro de tamanho de partícula baseado em medições de mobilidade elétrica, o DMS consiste de 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 então entram na coluna de classificação que as separa de acordo com suas mobilidades elétricas, e finalmente, partículas desviadas dentro de faixas específicas de mobilidade elétrica são detectadas por uma série de eletrômetros sensíveis localizados dentro da coluna de classificação.

O projeto do DMS é baseado no protótipo FAS descrito previamente. Contudo, algumas modificações maiores 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 maiores 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 mesh concêntrico entre a haste central e a carcaça externa para proteger os eletrômetros e cancelar quaisquer correntes imagem produzidas pelas partículas carregadas que se movem ao longo da coluna.

O DMS usa um carregador de difusão tipo fio corona ao invés de uma lâmpada UV para carregar as partículas que entram. O carregamento de difusão, comparado ao fotoelétrico, não depende das propriedades de superfície das partículas, portanto medições de DMS são praticamente independentes da composição da partícula. A eficiência do carregamento de difusão aumenta com o tamanho de partícula resultando em partículas multiplamente carregadas quando seus diâmetros são maiores do que poucas dezenas de nanômetros. Isto, por sua vez aumenta a sensibilidade do instrumento desde que concentrações de partículas mais baixas são requeridas para produzir correntes bem acima do limiar de erro de eletrômetros.

Contudo, o carregamento de difusão unipolar leva a uma pobre resolução de mobilidade elétrica para partículas com diâmetros maiores do que 500 nm à pressão atmosférica. Note que a mobilidade elétrica é proporcional ao caminho livre médio do gás transpor-

tando as partículas [Equações (2.37) e (2.44)], logo se a pressão no sistema for reduzida resulta no aumento da mobilidade elétrica para partículas com o mesmo diâmetro. Sendo assim, o poder de resolução do instrumento aumenta quando a pressão é reduzida, visto que as partículas passam através de um carregador de difusão unipolar, por isso a operação padrão do DMS é selecionada para ser 250 mbar. Para expandir a faixa de tamanho que o instrumento pode medir, um campo elétrico variando linearmente é estabelecido entre a haste central e a carcaça externa da coluna; isto é alcançado usando uma tensão aumentando linearmente na haste central. É evidente que a resolução do tamanho de partícula de acordo com suas mobilidades elétricas em um campo elétrico aumentando linearmente resulta em uma melhor, mas não ideal, discriminação de tamanho para partículas na faixa 50-1000 nm. Padrões similares podem ser mostrados para diferentes potenciais da haste e produtos $N_i t$.

Graskow (2001) *apud* Biskos (2004) assinalou o problema de correntes imagem nos eletrômetros causado pelas rápidas mudanças do movimento de partículas carregadas perto dos eletrômetros. Para superar este problema ele propôs o uso de anéis de eletrômetros estreitos entre os sensores que mediriam a corrente imagem e corrigiriam as leituras de saída. Para o caso do DMS, um eletrodo de malha cilíndrico foi colocado entre a haste de alta voltagem e os anéis de eletrômetros a fim de examinar os eletrômetros a partir do efeito de imagem atual. Este eletrodo de guarda, mantido a baixo potencial positivo para minimizar precipitação de partículas carregadas em sua superfície, protege os eletrômetros de quaisquer mudanças repentinas de campo elétrico na coluna.

As subseções seguintes dão uma breve descrição das 3 principais partes do instrumento.

Carregador de difusão unipolar

O DMS emprega um carregador de difusão unipolar para carregar a amostra de aerossol. O dispositivo usa uma descarga corona para gerar íons positivos os quais então difundem e carregam as partículas como descrito anteriormente, e como resultado, partículas individuais carregam diferentes números de cargas elementares dependendo dos seus tamanhos físicos. O dispositivo é um típico carregador corona Hewitt [Hewitt (1957)].

Coluna de classificação

Depois do carregador, o fluxo de aerossol entra na coluna de classificação onde partículas carregadas são separadas de acordo com suas mobilidades elétricas. Similar às colunas de classificação do EEPs, do EAS e do FAS, partículas de aerossol carregadas

entram na coluna em um fluxo periférico ligado a haste central. O ar de invólucro entra na seção de classificação no mesmo sentido, e ambas as velocidades de fluxo são ajustadas de modo que o fluxo inteiro dentro da coluna permaneça suave e estratificado. O fluxo de ar invólucro é mantido uniforme com a ajuda da malha de nylon fina colocada entre o carregamento e a seção de classificação.

Medição de partícula e detecção

O sistema de detecção do DMS é muito similar àquele do EEPS, do EAS, e do FAS. Usando uma série de 26 anéis de eletrodo isolados conectados a eletrômetros sensíveis ao longo da superfície interna da carcaça externa, o instrumento mede a carga total do aerossol em diferentes faixas de mobilidade. As leituras atuais são então transladadas para concentração de número de partículas para as diferentes faixas de tamanho usando um algoritmo de inversão de dados.

A resolução é principalmente definida pelas características geométricas do instrumento enquanto a sua sensibilidade é determinada pelo circuito de eletrômetros e a taxa de fluxo de aerossol.

2.4.7 Outros instrumentos de amostragem

À parte de métodos de mobilidade elétrica, outras técnicas tem sido usadas para medir espectro de tamanho de aerossol na faixa de tamanho submicrométrico. Instrumentos 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. Tais instrumentos incluem o Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI), o Electrical Low Pressure Impactor (ELPI), muitos modelos do Diffusion Batteries (DBs), Nanomet, Epiphaniometers, e Aerosol Time of Flight Mass Spectrometers (ATOFMS). A partir destes instrumentos o ELPI tem sido usado em muitos estudos em pesquisas de emissões automotivas devido ao seu tempo de resposta e habilidade de medir espectro de partículas em condições de condução transiente.

Os parágrafos seguintes dão uma breve descrição de todos estes instrumentos.

Impactador de depósito uniforme de micro-orifício (Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor-MOUDI)

Segundo Biskos (2004), o Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI) 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 classificados com o Nano-MOUDI o qual usa as mesmas técnicas sob baixas pressões para os últimos estágios do impactador.

Os estágios de impactação do MOUDI são removíveis e uma variedade de substratos pode ser presa nos pratos dependendo das propriedades do aerossol e da técnica usada para analisar as amostras. Para partículas sólidas um lubrificante ou camada de óleo devem ser usados nos substratos para aumentar a eficiência de coleta embora tenha que ser feito de uma maneira delicada e minuciosa de modo que a performance do instrumento não seja alterada.

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

Impactador de baixa pressão eletrostático (Electrostatic Low Pressure Impactor-ELPI)

O Electrostatic Low Pressure Impactor (ELPI) é um dos instrumentos usados extensivamente em testes de motor. Como originalmente descrito por Keskinen et al. (1992), o ELPI classifica partículas baseadas em seus diâmetros aerodinâmicos. Combinando os princípios de detecção elétrica com classificação de tamanho por impactação, o instrumento pode determinar espectro de aerossol na faixa de tamanho de 0,030-10 μm [Marjamäki et al. (2000)].

Um carregador de difusão do tipo corona é usado para carregar unipolarmente as partículas que entram. Depois, a corrente de aerossol é introduzida para um impactador cascata 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 de estágios. 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.

A resposta de tempo do instrumento é da ordem de 2 segundos, e considerando que as partículas de aerossol submicrométricas são classificadas em 9 estágios, sua resolução de tamanho é significativamente mais baixa comparada ao SMPS. Usando eletrômetros que podem ser ajustados em 4 diferentes faixas de medição, o ELPI pode detectar concentração de partículas de 10^2 a 10^8 partículas cm^{-3} para as menores faixas e 10^{-1} - 10^3 partículas cm^{-3} para as partículas maiores. 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 instrumentos simultaneamente tem sido feitos. Maricq et al. (2000) fizeram uma comparação entre medições de ELPI e SMPS para máquinas a Diesel e ignição por centelha para encontrar um bom acordo quantitativo. Marjamäki et al. (2000) chegaram a conclusões contrárias aos prévios pesquisadores que reportaram diferenças entre medições ELPI e SMPS ambos em tamanho de partícula e níveis de concentração.

Bateria de difusão (Diffusion Battery-DB)

Segundo Biskos (2004), baterias de difusão (DBs) separam partículas de aerossol de acordo com suas difusividades no gás. Os princípios do dispositivo foram originalmente demonstrados por Townsend (1899) que descreveu e usou o primeiro DB para calcular propriedades dos íons. Apesar de que a técnica tem sido usada para analisar gases desde os primeiros anos, Nolan e Guerrini (1935) aplicaram o método para medir o tamanho das partículas atmosféricas em medições de aerossol.

Em baterias de difusão o fluxo de aerossol é passado através de um sistema de telas ou tubos onde 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 para medir a concentração numérica a cada estágio.

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 a 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.

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 gama de tamanhos [Baumgard e Kittelson (1985)]. Contudo, o desenvolvimento avançado de métodos de mobilidade elétrica nos últimos anos tem restringido o uso de baterias de difusão para o espectro de medição de aerossol desde que o último tem pobre resolução de tamanho e requer complicados algoritmos de inversão de dados para converter leituras em distribuições de tamanhos de aerossol. Outra desvantagem de DBs é a manutenção frequente.

Técnica de medição de nanopartícula (Nanoparticle Measuring Technique-NanoMet)

A técnica de medição de nanopartícula (NanoMet) [Kasper et al. (2000)] é um instrumento de resposta rápida que caracteriza partículas de aerossol. Ao contrário da maioria dos instrumentos de aerossol, o Nanomet classifica as partículas de aerossol 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 $2,5 \mu\text{m}$ de modo a prevenir partículas grosseiras de entrarem no instrumento. 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 proporcionalmente às suas superfícies ativas totais. O segundo sensor carrega as partículas fotoeletricamente e proporcionalmente à superfície ativa total do aerossol. Seguindo 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.

A informação da concentração do número de partículas pode ser deduzida pela leitura de corrente do primeiro sensor. Combinando as leituras do segundo sensor, o NanoMet

é capaz de fornecer uma indicação de propriedades do material das partículas pela estimação da função trabalho associada. A resolução de tempo do NanoMet é da ordem de 1 segundo enquanto projetos futuros são esperados terem uma resposta de tempo da ordem de 0,1 segundo. Contudo, estes valores referem-se à resposta do instrumento quando o classificador (Bateria de Difusão) é configurado para medir partículas dentro de certa faixa de tamanho. O sistema usa um DB de quatro estágios resultando em uma baixa resolução da faixa de tamanho total que pode ser detectada (10-1000 nm). Medições de alta resolução são possíveis a custo do tempo de resposta desde que diferentes configurações de DBs tenham que ser ajustadas.

Epifaniômetro (Epiphanimeter)

O Epifaniômetro (do grego *epiphanea*, a superfície de um corpo), originalmente descrito por Gäggeler et al. (1989), mede a superfície ativa das partículas de aerossol pela determinação da taxa de transferência de massa de difusão limitada de espécies gasosas (átomos radioativos) para as partículas. Segundo Biskos (2004), o instrumento consiste de uma câmara de reação e um detector de radiação α . A partícula de aerossol é primeiramente bombeada através de uma câmara de reação onde uma fonte ^{227}Ac é colocada. O decaimento radioativo consecutivo da fonte ^{227}Ac produz átomos ^{211}Pb os quais, estando em uma fase gás, difundem e juntam-se às partículas de aerossol. Depois de um tempo de residência médio de aproximadamente 2 minutos, o fluxo de amostra passa através de um tubo capilar, o qual remove quaisquer átomos de chumbo de um fluxo gasoso para um filtro onde as partículas são coletadas, e a quantidade de ^{211}Pb ligado é estimada pelo detector de radiação α .

A taxa de transporte de gás radioativo para as partículas é proporcional ao tamanho da partícula. Infelizmente, a relação entre estas taxas e tamanho de partícula varia dependendo do tamanho relativo das partículas para com o caminho livre médio das espécies no gás. Por isso, para partículas no regime molecular livre, as taxas de transporte são proporcionais ao quadrado do diâmetro (superfície da partícula) enquanto que para partículas no regime contínuo estas são proporcionais ao diâmetro das partículas. A situação é levemente mais complicada no regime de transição onde nenhum destes casos limites se aplica. A propriedade do aerossol que é proporcional a taxa de transferência de massa no regime de transição é geralmente referida como superfície de Fuchs ou ativa como descrita acima.

Epifaniômetros podem realizar medições em tempo real de concentrações de número de partículas, embora uma informação *a priori* do tamanho de partícula tenha que ser conhecida de modo a relatar medições de radioatividade com espectro de tamanho de

aerossol. Por esta razão, a pré-classificação da amostra de aerossol deve ser usada antes de medições de epifaniômetros reduzindo a resposta geral do arranjo.

Detector de aerossol elétrico (Electrical Aerosol Detector-EAD)

O detector de aerossol elétrico (EAD) [Medved et al. (2000)] é similar ao Epiphaniometer mas usa íons ao invés de espécies radioativas para juntar-se ao aerossol, e eletrômetros ao invés de detectores de radiação para detectar as partículas carregadas. Segundo Biskos (2004), um gás ionizado unipolarmente positivo gerado por uma descarga corona (uma agulha de platina mantida a um alto potencial) e a amostra de aerossol entram na câmara de mistura do dispositivo em dois diferentes fluxos opostos. Usando orifícios subsônicos para formar jatos turbulentos quando os dois fluxos são inseridos na câmara de mistura, o dispositivo alcança uma rápida e alta eficiência de carga. O aerossol carregado sai da câmara de mistura através de uma porta lateral e sua carga total é medida por um eletrômetro gaiola de Faraday.

O instrumento pode detectar partículas na faixa de tamanho de 10 nm-1 μ m e fornece leituras que são praticamente independentes das propriedades do material das partículas. Sendo um instrumento em tempo real, o EAD pode ser usado para rápidas estimações da superfície ativa do aerossol.

Espectrômetros de massa de aerossol (Aerosol Mass Spectrometers)

Espectrômetros de massa têm sido usados por um longo tempo para caracterizar aerossóis. Protótipos têm sido desenvolvidos para estimar a composição de partículas individuais sem fornecer qualquer informação de seus tamanhos. Durante os últimos anos, contudo, espectrômetros de massa tempo-de-voe têm sido equipados com amostradores aerodinâmicos para dar informação simultânea de tamanho de partícula e composição.

De acordo com Biskos (2004), o Aerosol Time of Flight Mass Spectrometer (ATOFMS) consiste de quatro partes principais: a entrada da amostra, a seção de amostragem do aerossol, a seção de ionização, e o analisador de espectrômetro de massa. A entrada de amostra é de grande importância para o espectrômetro de massa de aerossol desde que ele tenha que transmitir um estreito feixe de partículas a partir da amostra. Uma vez que o feixe de partículas é formado, o tamanho das partículas individuais é determinado por técnicas de amostragem aerodinâmicas. A velocidade da partícula é estimada pela medição do tempo de trânsito entre os dois feixes de laser. Depois da região de amostragem, as partículas entram na área de espectrometria de massa quando um pulso laser dessorve e ioniza os compostos da partícula. Finalmente, os íons gerados são analisados por um

espectrômetro de massa de tempo de voo.

O espectrômetro de massa de tempo real de aerossóis tem avançado rapidamente nos últimos anos e a tecnologia parece capaz de fornecer melhor entendimento em processos físico-químicos de aerossol. O ATOFMS da TSI pode medir partículas na faixa de tamanho de 300-3000 nm. Contudo, a limitação de fornecimento de informações sobre a composição de tamanho partículas menores do que 300 nm é crucial para o estudo de aerossóis de combustão.

CAPÍTULO 3

Memória de cálculo



ESTE capítulo será apresentada a memória de cálculo para o Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA) construído na presente tese.

3.1 Componentes da velocidade da partícula

3.1.1 Axial ($\bar{u}$)

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

$$Q = \bar{u}A \quad (3.1)$$

em que A é a área da seção transversal do DMA.

$$A = A_2 - A_1 = \pi (r_2^2 - r_1^2) \quad (3.2)$$

em que A_2 é 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 3.1.

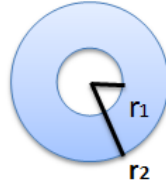


Figura 3.1: Área útil dentro do DMA

A velocidade axial média do aerossol e da partícula é dada por:

$$\bar{u} = \frac{Q}{\pi (r_2^2 - r_1^2)} \quad (3.3)$$

3.1.2 Radial ($\bar{v}$)

Considerando $\bar{v}$ como a velocidade radial da partícula, tem-se:

$$\bar{v} = EZ_p \quad (3.4)$$

em que E é a intensidade do campo elétrico para cilindros concêntricos dada pela Equação (2.86) [Knutson e Whitby (1975)]:

$$E = \frac{V}{r \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)} \quad (3.5)$$

na qual V é a tensão elétrica aplicada.

A mobilidade elétrica da partícula é dada pela Equação (2.37):

$$Z_p = \frac{neC_c}{3\pi\mu d_p} \quad (3.6)$$

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

3.2 Cálculo do diâmetro das partículas no aerossol monodisperso

O DMA possui quatro vazões, duas de entrada e duas de saída. As vazões de entrada são chamadas de vazão de Aerossol Polidisperso (Q_{poli}), que penetra no DMA próximo à parede interna do cilindro externo, e vazão de Invólucro ou Diluição (Q_{sh}), que penetra no DMA entre os cilindros interno e externo. As vazões de saída são a vazão de Monodisperso (Q_{mono}), ou do aerossol classificado, e vazão de Excesso (Q_{ex}), ou a corrente que abrange todas as partículas não classificadas na fenda, Figura 3.2. Para os cálculos que seguem, tem-se o intuito de especificar as partículas que são classificadas em função de propriedades operacionais do sistema, logo as que estão na corrente monodispersa.

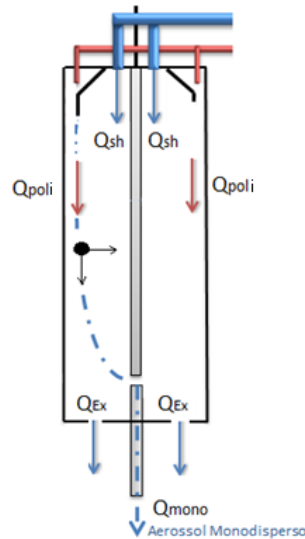


Figura 3.2: Distribuição de vazões dentro do DMA

A velocidade radial está relacionada com o tempo pela Equação (3.7).

$$\bar{v} = -\frac{dr}{dt} \quad (3.7)$$

Integrando a Equação (3.7) pode-se explicitar o tempo que uma dada partícula levará para se deslocar de r_2 a r_1 :

$$t_r = \frac{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{VZ_p} \frac{1}{2} (r_2^2 - r_1^2) \quad (3.8)$$

Analogamente, o tempo t_f que a partícula leva para percorrer a distância L é:

$$t_f = \frac{L}{\bar{u}} \quad (3.9)$$

Substituindo a Equação (3.3) na Equação (3.9), chega-se a:

$$t_f = \frac{L\pi(r_2^2 - r_1^2)}{Q} \quad (3.10)$$

Para que uma partícula limite atinja o local exato da fenda de classificação, o tempo que ela gasta para percorrer de r_2 até r_1 deve ser o mesmo que ela gasta para percorrer o comprimento L . Logo, as partículas presentes em Q_{mono} tem $t_f=t_r$. Igualando-se as Equações (3.10) e (3.8), chega-se à expressão simplificada:

$$Z_p = \frac{Q \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{2VL\pi} \quad (3.11)$$

ou seja, a mobilidade elétrica da partícula é função da tensão aplicada.

De acordo com a Equação (3.6), cada Z_p possui um valor de diâmetro correspondente (e vice-versa). Quando se igualam as Equações (3.6) e (3.11), chega-se a:

$$d_p = \frac{2neCLV}{3\mu Q \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (3.12)$$

em que μ é a viscosidade do ar. Deve-se ressaltar C é função de d_p , o que requer um procedimento iterativo para o cálculo de d_p .

Considerando a vazão total, aproximadamente, como uma média entre as vazões de diluição e de excesso, tem-se:

$$Q = \frac{Q_{sh} + Q_{ex}}{2} \quad (3.13)$$

Uma vez que Z_p é fornecido pela Equação (3.11), obtém-se:

$$Z_p^* = \frac{(Q_{sh} + Q_{ex}) \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}{4VL\pi} \quad (3.14)$$

na qual Z_p^* denota o valor mais provável Z_p , e, de Knutson e Whitby (1975):

$$\Delta Z_p = \frac{(Q_{poli} + Q_{mono}) \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}{4\pi V L} \quad (3.15)$$

Com ΔZ_p equivalente à largura a meia altura da banda de mobilidade. A expressão para $\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*}$, quociente das Equações (3.15) e (3.14), é:

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*} = \frac{Q_{poli} + Q_{mono}}{Q_{sh} + Q_{ex}} \quad (3.16)$$

A Equação (3.16) mostra que a largura a meia altura relativa da banda de mobilidade é controlada pelas vazões dentro do DMA. Para uso normal, as vazões são seleccionadas tais que $\frac{\Delta Z_p}{Z_p^*} \simeq 0,1$ [Knutson e Whitby (1975)].

Da Equação (3.12), com $Q = Q_{sh}$, tem-se:

$$d_p = \frac{2neCLV}{3\mu Q_{sh} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)} \quad (3.17)$$

sendo Z_p^* e ΔZ_p definidos pelas Equações (3.14) e (3.15), respectivamente. Para Z_{p1} ou limite inferior da banda de mobilidades tem-se:

$$Z_{p1} = Z_p^* - \frac{\Delta Z_p}{2} = Z_p^* - \frac{1}{2} \left(\frac{Q_{poli} + Q_{mono}}{Q_{sh} + Q_{ex}} \right) Z_p^* \quad (3.18)$$

Admitindo que $Q_{poli} = Q_{mono}$ e $Q_{sh} = Q_{ex}$, pode-se escrever de maneira simplificada:

$$Z_{p1} = Z_p^* \left(1 - \frac{1}{2} \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}} \right) \quad (3.19)$$

Da mesma forma, para Z_{p2} ou limite superior da banda de mobilidades:

$$Z_{p2} = Z_p^* \left(1 + \frac{1}{2} \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}} \right) \quad (3.20)$$

Usando a Equação (3.6) e substituindo nas Equações (3.19) e (3.20), observando o subscrito 1 para os limites inferiores e o subscrito 2 para os limites superiores, obtém-se,

respectivamente:

$$d_{p1} = d_p^* \frac{C_1}{C^*} \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{2} \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}}\right)} \quad (3.21)$$

$$d_{p2} = d_p^* \frac{C_2}{C^*} \frac{1}{\left(1 - \frac{1}{2} \frac{Q_{mono}}{Q_{sh}}\right)} \quad (3.22)$$

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

CAPÍTULO 4

Materiais e Métodos

 OM o intuito de verificar a eficiência do classificador projetado e construído neste trabalho foi montada uma unidade experimental. O aparato experimental era composto de diferentes equipamentos dispostos conforme ilustram as Figuras 4.1 e 4.2.

Na qual as letras simbolizam:

- 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.

E os números:

1. Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA);
2. Fonte neutralizadora de raio-X;
3. Secador de difusão;
4. Atomizador comercial;

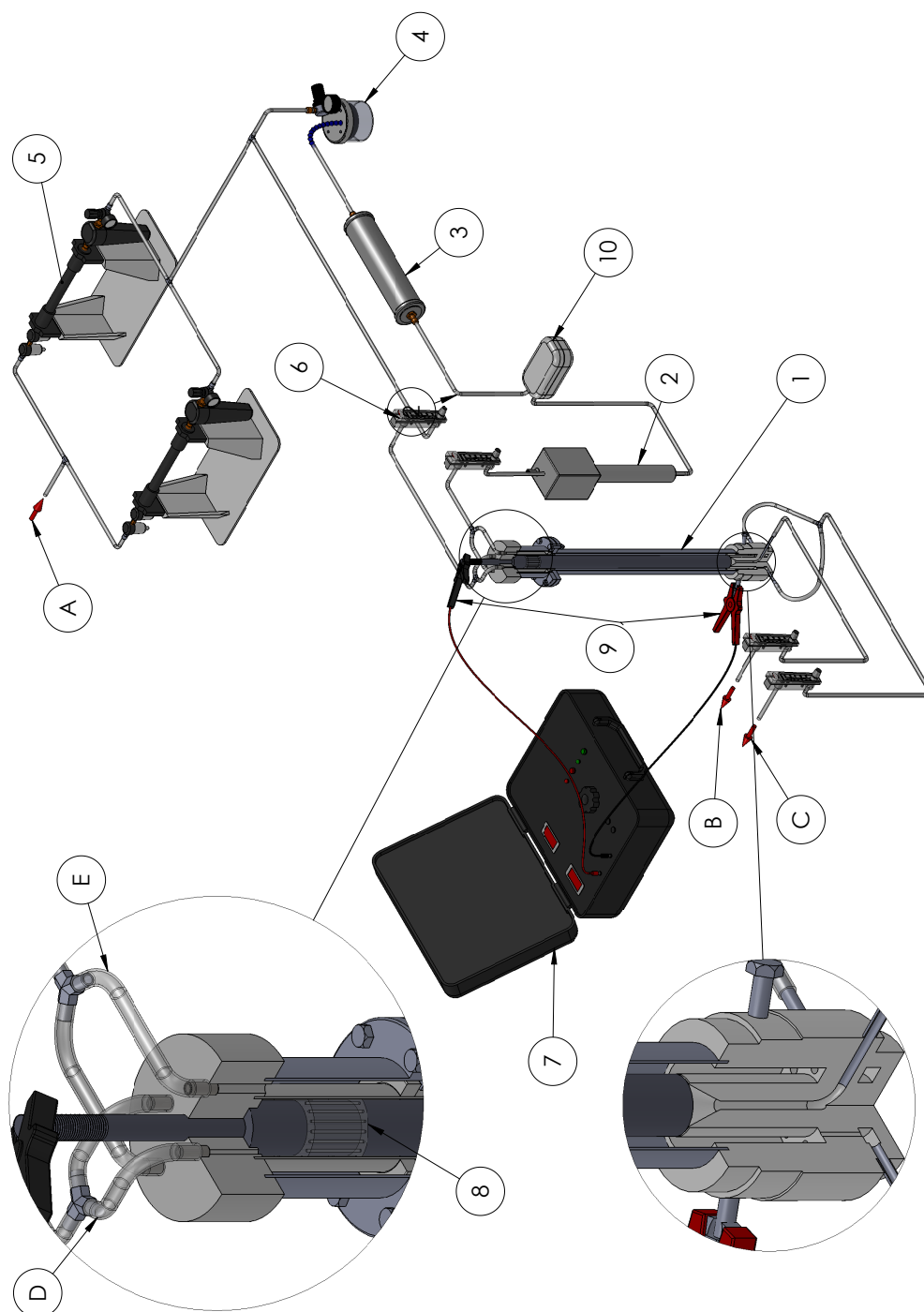


Figura 4.1: Unidade experimental de classificação de nanopartículas

5. Filtros de ar de alta eficiência;
6. Rotâmetro;
7. Fonte de alta tensão;
8. Placa de acrílico perfurada para homogeneizar o ar de diluição;
9. Garras tipo jacaré que conectam a fonte de alta tensão ao DMA;
10. Mini compressor de ar.

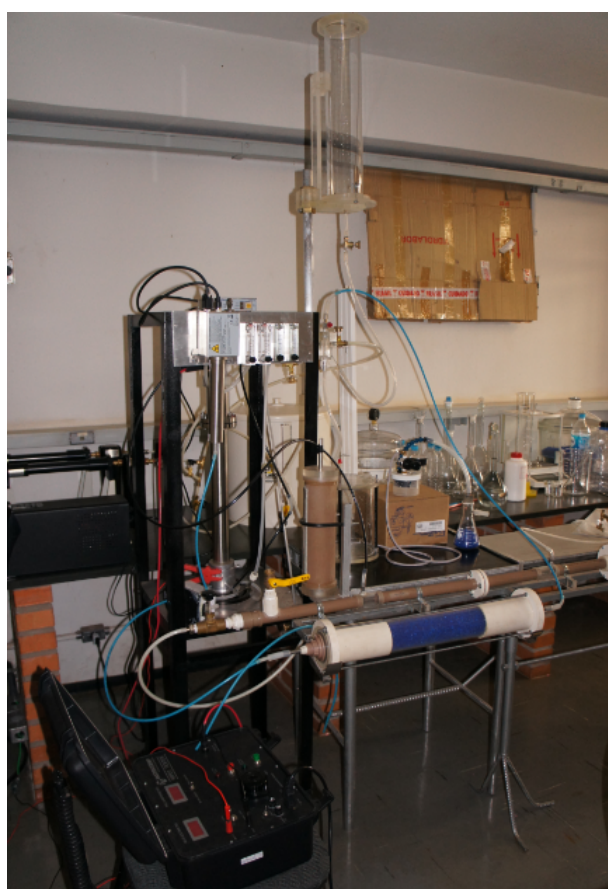


Figura 4.2: Unidade de nanopartículas FEQUI/UFU

4.1 Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA)

Com a finalidade de classificar nanopartículas baseando-se em suas capacidades de serem atraídas, quando carregadas, por um campo elétrico (ou seja, de acordo com suas mobilidades elétricas), foi projetado e construído um Analisador de Mobilidade Diferencial (DMA). Uma foto do equipamento pode ser vista na Figura 4.3.

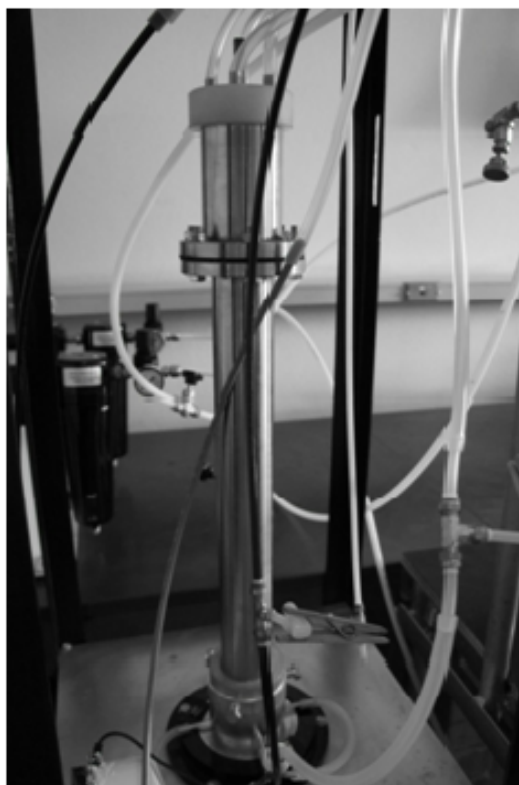


Figura 4.3: DMA na unidade experimental

O DMA é composto basicamente por 3 cilindros de aço inoxidável concêntricos. O cilindro interno é maciço e apresenta um diâmetro de 1". O cilindro externo possui um diâmetro de 2" e uma espessura de parede de 1,5 mm, e o cilindro do topo apresenta um diâmetro de 2,5" e também uma espessura de parede de 1,5 mm. Na parte superior do DMA tem-se duas entradas de corrente de ar: o ar de diluição ou invólucro, junto ao cilindro maciço, e o aerossol polidisperso rente à parede do cilindro de 2" de diâmetro. Essas vazões são separadas por uma camisa de tecnil, com o objetivo de produzir uma mistura suave entre as correntes. Este mesmo material também compõe o topo e a base do equipamento, pois possui características desejáveis de resistência, isolamento e usinagem. Existe uma placa perfurada disposta entre a camisa e o cilindro interno, com o objetivo de homogeneizar o fluxo de ar de diluição de entrada. O cilindro interno é preso no topo de maneira que fique suspenso e separado da base de tecnil por apenas 1 mm - cria-se com isso a fenda de classificação, apresentando a base de tecnil um orifício central, por onde sai o aerossol monodisperso, e oito orifícios dispostos circularmente que é o local de saída do ar de excesso, o qual engloba todos os diâmetros de partícula não classificados. O DMA utilizado no presente estudo tem uma altura total de 60 cm. O desenho esquemático se encontra na Figura 4.4.

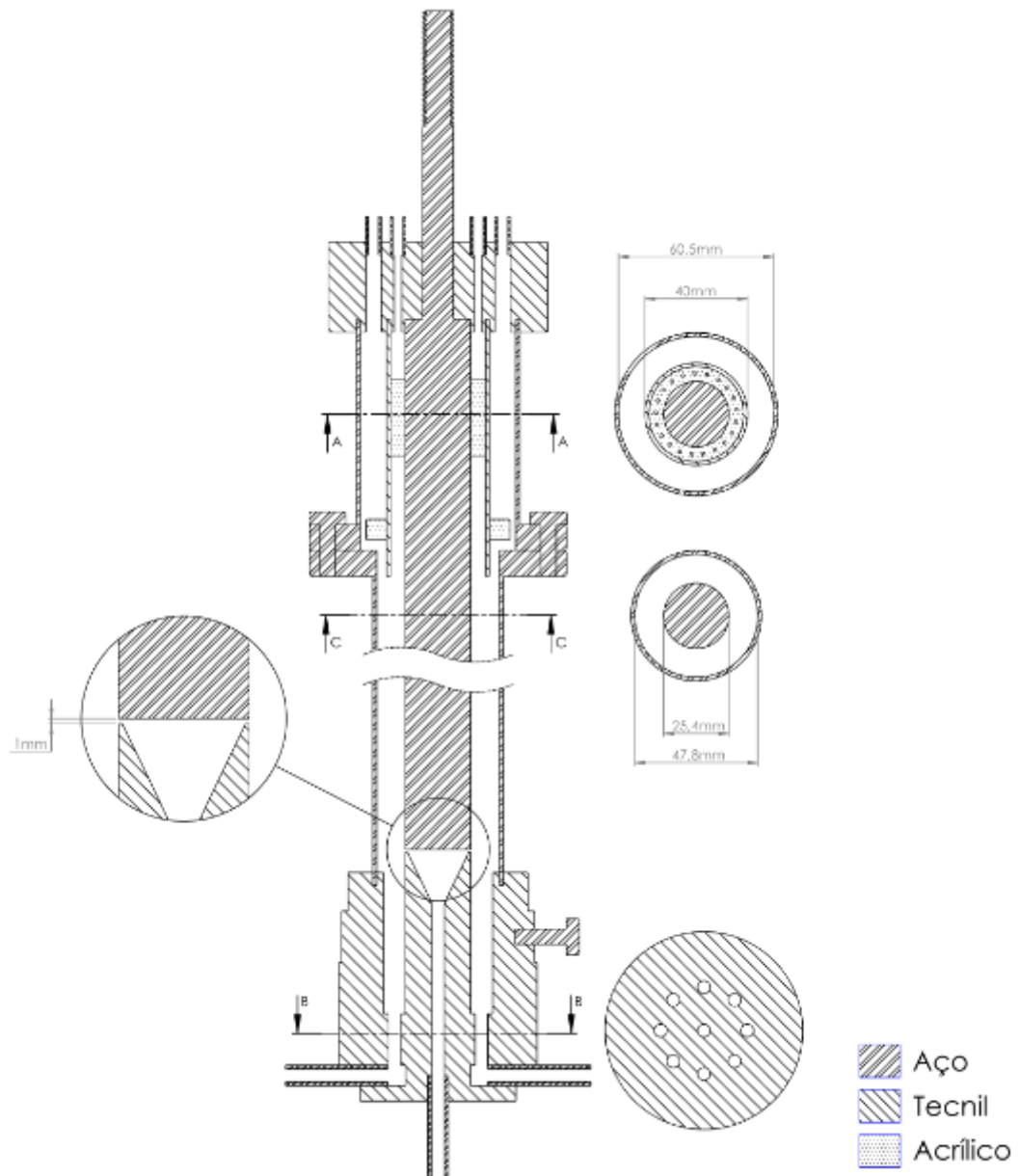


Figura 4.4: Vista interna do DMA

4.2 Mini compressor de ar

Com a finalidade de promover um incremento na vazão e pressão de entrada do aerossol foi usado um mini compressor de ar Regent 8500 (110 V/6W) dotado de 3 ajustes de intensidade, conforme mostrado na Figura 4.5 .



Figura 4.5: Mini compressor de ar

4.3 Fonte neutralizadora

Para conferir carga às nanopartículas presentes na corrente de aerossol foi usado um neutralizador de aerossol conforme mostra a Figura 4.6. Foi empregado neste trabalho o neutralizador de aerossol modelo 3087 da TSI, que usa uma fonte leve de raios-X ($<9,5$ keV) para produzir íons de ar positivos e negativos, o que se denomina de carregador bipolar. O equipamento é construído em aço inoxidável e contém uma janela interna de Berílio.



Figura 4.6: Fonte neutralizadora

4.4 Secador de difusão

O secador foi construído com a finalidade de remover o excesso de umidade presente no fluxo do aerossol proveniente do gerador e está representado na Figura 4.7.

O secador é composto por 2 cilindros concêntricos, sendo o externo confeccionado em material acrílico e o interno formado por uma tela de fio metálico. O espaço entre os dois cilindros é preenchido com sílica-gel. Desta maneira, à medida que o aerossol úmido

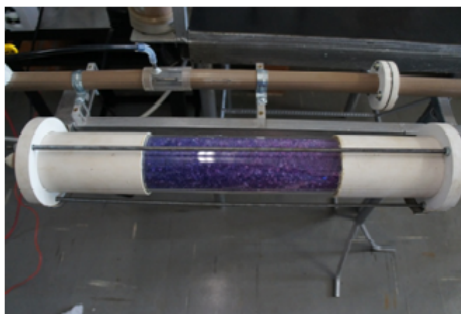


Figura 4.7: Secador de difusão

percorre através do cilindro interno, o vapor de água, através da tela, se difunde no espaço preenchido por sílica.

4.5 Filtros de purificação de ar

Foram usados dois filtros de purificação de ar da TSI modelo 3074B, como mostrado na Figura 4.8. Estes filtros eram formados por um conjunto de três filtros e uma membrana. O pré-filtro prevenia partículas muito grandes e gotas d'água de entrar no sistema, e apresenta uma eficiência de 99,85% para partículas de $0,1 \mu\text{m}$. O filtro coalescente impedia que partículas, água e gotas de óleo entrassem no dispositivo de filtração, com uma eficiência maior que o primeiro filtro (99,99995% para partículas de $0,1 \mu\text{m}$). Em ambos os filtros existe uma válvula de drenagem localizada no fundo, com o objetivo de retirar a água acumulada nos filtros quando não estão sob pressão. O secador de membrana estava disposto depois dos 2 primeiros filtros com a finalidade de remover vapor d'água da corrente gasosa através de feixes de membrana de fibra oca. E por último, um filtro composto por pellets de carbono ativado era responsável por absorver quaisquer vapores de óleo remanescentes, fornecendo um último estágio de filtração com uma eficiência de 99,99995% para partículas de $0,1 \mu\text{m}$. Com isso garantiu-se uma corrente gasosa com um mínimo de partículas não desejadas.

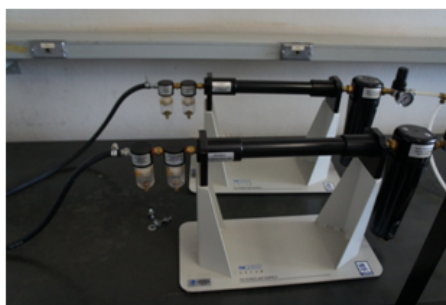


Figura 4.8: Filtros de purificação de ar

4.6 Medidores de vazão

Todas as medições de vazão de escoamento do gás foram realizadas através de rotâmetros da marca Dwyer, conforme ilustra a Figura 4.9. Foram utilizados 4 rotâmetros para medir as vazões de entrada e saída do DMA: 2 foram usados para medir a vazão de entrada do aerossol polidisperso e vazão de saída do aerossol monodisperso, por isso a escala destes aparelhos variava de 0 a 5 L/min. Os outros 2 foram usados para medir a vazão de ar de diluição e vazão do ar de excesso, o que requeria uma escala maior, que variava de 0 a 10 L/min.



Figura 4.9: Rotâmetros

4.7 Fonte de alta tensão

Para se estabelecer uma tensão variável no DMA foi usada uma fonte de alta tensão Hipot modelo HY 10kV - 5 mA, 60 W, corrente contínua (CC), da Instrutemp. O instrumento é montado em um gabinete tipo mala e possui 4 cabos: o cabo de alimentação, que liga a fonte, o cabo de saída de alta tensão e o cabo auxiliar de medição, que são conectados ao DMA e o cabo de aterramento, para proteger equipamentos e pessoas de eventuais descargas elétricas. No entanto, devido à corrente elétrica extremamente baixa, o risco de choques é reduzido. A fonte de alta tensão está representada pela Figura 4.10.



Figura 4.10: Fonte de alta tensão CC

4.8 Atomizador

Para a geração de aerossol polidisperso uniforme, foi utilizado um atomizador de jato único comercial da TSI modelo 9302. O atomizador é conectado à saída de ar comprimido ultrapuro e o reservatório é preenchido com a solução a ser atomizada até a metade da altura disponível do recipiente. A taxa de saída do aerossol é uma função da pressão ajustada no manômetro, que pode ir de 5 a 55 psi (34 e 379 kPa, respectivamente). A Tabela 4.1 mostra a relação entre pressão, indicada no manômetro, e taxa de saída. A saída do atomizador é aberta para a atmosfera.

Tabela 4.1: Relação entre pressão de entrada e taxa de saída de aerossol

Pressão		Saída de aerossol
Psi	kPa	L/min
5	34,5	2,4
10	68,9	3,7
15	103	4,7
20	138	5,7
25	172	6,6
35	241	8,3
45	310	10,2
55	379	12,0

Há um parafuso na parte inferior da tampa do atomizador que pode ser ajustado de maneira a diluir o aerossol de saída, para casos onde a solução a ser atomizada apresenta uma concentração elevada. O atomizador é mostrado na Figura 4.11.



Figura 4.11: Atomizador comercial

4.9 Compressor de ar

Todas as correntes de ar geradas no experimento foram produzidas por um compressor de 2 cilindros marca Schulz Bravo modelo CSL10BR/100L 2HP, com vazão máxima de 140 NL/min e pressão manométrica de 6,6 a 9,7 bar. Para o trabalho em questão, a pressão estabelecida para o funcionamento do compressor foi de 5,5 bar.

4.10 Contador de Partículas por Condensação (CPC)

Com a finalidade de obter a concentração de partículas na entrada do DMA e nas duas saídas do equipamento, foi usado um Contador de Partículas por Condensação (CPC) Modelo 3007 da TSI. A faixa de concentração que ele abrange é de 0 a 1×10^5 partículas cm^{-3} , e a faixa de tamanho de partícula varia de 0,01 a 1 μm .

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

4.11 Geração de aerossol

Para a geração de partículas nanométricas foi utilizado como material particulado o reagente analítico cloreto de sódio (NaCl), da marca Proquimios, apresentando pureza mínima de 99,5 % cuja densidade era equivalente a 2,165 g/ cm^3 .

Soluções aquosas de cloreto de sódio eram preparadas nas concentrações de 0,1; 0,5; 1; 2 e 3 g/L, utilizando-se para tanto água ultrapura como solvente. As concentrações usadas não foram mais altas do que estes valores em virtude da possível formação de aglomerados, e também da corrosão que o sal presente em elevadas concentrações no aerossol pode ocasionar em equipamentos e tubulações. A utilização de água com um elevado grau de pureza tornou-se necessária em virtude da eliminação de quaisquer possíveis contaminantes presentes na água comum, o que poderia acarretar em uma contagem de partículas equivocada. Para tanto, empregou-se o sistema de purificação de água Direct-Q 5 da Millipore.

4.12 Medição da espessura da fenda de classificação do DMA

Devido à geometria complexa do DMA, a espessura da sua fenda foi medida com um pequeno pedaço de massa para Calafetar protegido por um filme plástico de modo que a massa não ficasse aderida ao equipamento. Após colocar a massa no fundo do eletrodo e fechar o equipamento de modo a comprimi-la até que adquirisse a espessura da fenda, a mesma foi medida com um medidor de espessura digital, do fabricante Pantec. O mesmo apresenta faixa nominal de 12 mm e resolução de 0,001 mm. Este equipamento possui certificado de calibração N.A1.1821.02/11 e declara uma incerteza expandida associada à calibração do medidor de espessura de 0,002 mm para k igual a 2,00 e 95% de probabilidade de abrangência.

4.13 Dependência da concentração de partículas no aerossol com a concentração da solução salina

Para avaliar a relação da concentração de partículas/ cm^3 na entrada do DMA com a concentração da solução de NaCl usada no atomizador comercial, foram usadas cinco diferentes concentrações de solução de NaCl: 0,1; 0,5; 1; 2 e 3 g/L a partir da pesagem do soluto para cada concentração usada. As concentrações de partículas/ cm^3 foram medidas 11 vezes durante 30 s, no intervalo de 10 min, utilizando o CPC. Foram feitas triplicatas para cada concentração de NaCl e usado um volume de solução de 60 mL para cada ensaio. A razão Q_{poli}/Q_{sh} utilizada no DMA foi de 0,6/6 L/min e a pressão no atomizador foi fixada em 50 kPa.

4.14 Estudo do comportamento da geração do atomizador comercial

Para avaliar a estabilidade na geração de aerossóis foram medidas as concentrações de partículas de entrada para cada concentração usada durante 1 h e 40 min, em intervalos de 3 min.

4.15 Estudo do comportamento dos DMAs empregando o atomizador comercial

Para verificar a resposta dos DMAs comercial e construído, frente a diversas concentrações de solução de NaCl testadas no atomizador comercial, foram feitas cinco soluções de NaCl: 0,1; 0,5; 1; 2 e 3 g/L, cada uma no volume de 1 L. O objetivo foi levar 500 mL de cada solução para serem testados nas dependências do DEQ da UFSCAR (DMA comercial), e os 500 mL restantes testados na unidade de nanopartículas FEQUI/UFU (DMA projetado e construído), para fins comparativos. O modelo do SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) é o 3936, que consiste de um classificador Eletrostático (modelo 3080) acoplado a um Analisador de Mobilidade Diferencial (Long-DMA - modelo 3081) e um contador de partículas ultrafinas (modelo 3776).

- Experimentos DEQ/UFSCAR (DMA comercial): foram colocados 60 mL de cada solução no atomizador, e programadas no SMPS 2 faixas: a primeira, na razão Q_{poli}/Q_{sh} de 1,35/13,4 L/min, para adquirir a faixa de diâmetros de 6,15 nm a 232,9 nm, e a segunda, na razão Q_{poli}/Q_{sh} de 0,4/4 L/min, para adquirir a faixa de diâmetros de 12,6 nm a 552,3 nm. Foi feita uma tréplica para cada concentração nas duas faixas adotadas, para que as curvas pudessem ser sobrepostas.
- Experimentos FEQUI/UFU: foram colocados 60 mL de cada solução no atomizador, e adotada a seguinte faixa de tensões no DMA: 0-100 V (em intervalos de 10 V), 100-500 V (em intervalos de 20 V), 500-1000 V (em intervalos de 100 V), 1000-2000 V (em intervalos de 200 V) e 2000-4000 V (em intervalos de 500 V). As leituras de vazão de entrada, monodisperso e de excesso foram feitas em intervalos de 10 s com o CPC. Os experimentos foram feitos em triplicatas.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão



ESTE capítulo serão apresentados os resultados mais representativos referentes à presente tese.

5.1 Ajuste do DMA

Foram necessários alguns ajustes na geometria do DMA até que o mesmo estivesse em plenas condições de operação. Na Figura 5.1 são apresentadas algumas fotos da parte interna do DMA.

Através do resultados preliminares foi possível perceber que o DMA não estava classificando nanopartículas, visto que ocorria a mistura das correntes de ar de diluição e aerossol polidisperso. Antes de alterar as dimensões físicas do equipamento, foi de comum acordo analisar 2 locais mais suscetíveis a modificações: a fenda de amostragem e a placa de distribuição do ar de invólucro de entrada. Primeiramente pensou-se que a fenda de classificação poderia estar com mais de 1 mm de espessura, de modo que estavam entrando partículas que não eram de interesse. Os resultados da medição são apresentados na Tabela 5.1.

O valor médio das medidas foi igual a 1,50 mm, o que sugere a necessidade de diminuir a espessura da fenda. Para tanto, a borracha de vedação foi substituída por outra meio milímetro mais fina. Porém, pelos resultados, notou-se que a fenda possivelmente havia