

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**ANÁLISE DE CARBONO EM FILTROS PM 2.5 ATRAVÉS DA
FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER DE ÍON ARGÔNIO**

ROSANE COELHO NASCIMENTO

VITÓRIA
2006

ROSANE COELHO NASCIMENTO

**ANÁLISE DE CARBONO EM FILTROS PM 2.5 ATRAVÉS DA
FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER DE ÍON ARGÔNIO**

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Mecânico.
Orientador: Prof. M. Sc. Rogério Silveira de Queiroz

VITÓRIA

2006

ROSANE COELHO NASCIMENTO

**ANÁLISE DE CARBONO EM FILTROS PM 2.5 ATRAVÉS DA
FLUORESCÊNCIA INDUZIDA POR LASER DE ÍON ARGÔNIO**

Projeto de Graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Mecânico.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. M. Sc. Rogério Silveira de Queiroz
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Prof. M. Sc. Elias Antônio Dalvi
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Juan Sergio Romero Saenz
Universidade Federal do Espírito Santo

A Eloisa e Bill, que estão sempre ao meu lado.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida.

A meus pais, Bill e Eloisa, por acreditarem em mim.

Aos meus irmãos, André Luiz, Cristiane e Allan Victor pela amizade e compreensão.

A meu amigo Rogério Silveira de Queiroz, eterno mestre.

RESUMO

Visando encontrar um novo método para determinação de carbono elementar em filtros coletores de PM_{2.5}, será apresentado um estudo baseado em processamento de imagens para a determinação da absorvência, de uma forma indireta, de um feixe de LASER pela amostra. O projeto foi desenvolvido no LAB, Laboratório de Aerossóis e Bio-Escoamentos do DEM-UFES, e consta da prova do conceito.

As amostras de carbono em filtros foram coletadas com o uso de um túnel de combustão e de dois amostradores de material particulado na faixa de 2,5 micrômetros.

Os filtros expostos e o filtro branco foram introduzidos em células, contendo rodamina 6G, em uma sub-partição e submetidos ao circuito de LASER de íon argônio e sistema óptico.

O método de coleta utilizado permitiu a geração de resultados que podem ser usados em amostragens ambientais típicas da fração PM_{2.5}. A curva de intensidade relativa referente às concentrações de carbono elementar evidencia a possibilidade de uso do sistema calibrado para interpolação de concentrações no intervalo testado. O mesmo acontece com o ajuste obtido entre a luminosidade relativa e os valores de carbono elementar relativos ao total de carbono das amostras, evidenciando que as relações obtidas são muito mais fortemente dependentes da participação do carbono elementar.

Concluiu-se que a prova de conceito realizada classifica-o como compatível com o objetivo de mensuração, podendo o princípio ser usado para testes de um protótipo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.1 – Diagrama esquemático de mudanças energéticas durante absorção, fluorescência e fosforescência.....	5
Figura 2.2.1 – Fluorescência e Fosforescência em Naftaleno.....	8
Figura 2.3.1 – Estrutura química da Rodamina 6G.....	10
Figura 3.3 – Diagrama de blocos dos procedimentos experimentais.....	20
Figura 3.1.1 – Esquema do acoplamento dos equipamentos de coleta de material particulado na fração 2,5 micrômetro ao túnel de combustão.....	22
Figura 3.1.2 – Aparato de coleta, mostrando um amostrador de PM _{2,5} à esquerda e o túnel de combustão, em madeira.....	22
Figura 3.1.3 – Dimensões do túnel de combustão.....	23
Figura 3.1.4 – Esquema dos equipamentos de coleta de material particulado na fração 2,5 micrômetros.....	23
Figura 3.1.5 – Ciclone separador do aparato de coleta.....	24
Figura 3.1.6 – Sensor contínuo de vazão do aparato de coleta.....	24
Figura 3.1.7 – Adaptador de filtro do aparato de coleta.....	25
Figura 3.2.1 – Esquema das células de exposição dos filtros, adjacentes aos volumes de rodamina 6G.....	26
Figura 3.2.2 – Esquema do sistema óptico utilizado para geração e captura de imagens.....	26

Figura 3.2.3 – Vista do sistema óptico utilizado para geração e captura de imagens.....	27
Figura 3.2.4 – Detalhe do sistema óptico utilizado para geração e captura de imagens, mostrando as células com os filtros.....	27
Figura 3.2.5 – Imagem de teste de resolução da câmera utilizada para captura das imagens.....	28
Figura 3.3.1 – Chama laminar, oriunda da combustão de querosene, com o filete de emissões.....	29
Figura 3.3.2 – Aparência dos filtros de teflon, expostos de 10 a 360 segundos no sistema de amostragem de PM2.5.....	29
Figura 3.3.3 – Filtros de Teflon, expostos durante 10"04 e 13"19.....	30
Figura 3.3.4 – Filtros de Teflon, expostos durante 16"25 e 19"39.....	31
Figura 3.3.5 – Filtros de Teflon, expostos durante 21"45 e 24"29.....	31
Figura 3.3.6 – Filtros de Teflon, expostos durante 27"09 e 29"95.....	32
Figura 3.3.7 – Filtros de Teflon, expostos durante 33"32 e 36"52.....	32
Figura 3.3.8 – Incidência do feixe de LASER expandido, sobre uma célula com filtro.....	33
Figura 3.3.9 – Janelas das células, opostas à incidência do feixe de LASER expandido.....	33
Figura 4.1 – Imagem típica obtida nas janelas das células após a absorção de energia do feixe de LASER expandido pelo filtro branco (direita) e pelo filtro exposto (esquerda).....	34

- Figura 4.2** – Curvas de intensidade (luminosidade) de filtros expostos, comparados ao branco, em escalas de 8 bits (256 tons na escala completa)..... 36
- Figura 4.3** – Curvas de intensidade (luminosidade) de filtros expostos, relativas ao branco, em escalas de 8 bits (256 tons na escala completa)..... 36
- Figura 4.4** – Luminosidades relativas dos filtros, como função das concentrações de carbono elementar (EC)..... 37
- Figura 4.5** – Luminosidades relativas dos filtros, como função das frações de concentrações de carbono elementar (EC), relacionadas ao carbono total das amostras (CTotal)..... 37
- Figura 4.6** – Sensibilidade da intensidade relativa mensurada nas imagens, referentes a três filtros, sob LASER ativado a 9 A, 11 A e 12 A. O tempo de exposição foi 1/30 segundos..... 38
- Figura 4.7** – Sensibilidade da intensidade relativa mensurada nas imagens, referentes a três filtros, sob LASER ativado a 9 A, 11 A e 12 A. O tempo de exposição foi 1/40 segundos..... 39

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.1 – Energia radiante envolvida em análise fluorométrica.....	4
Tabela 2.5.1 - Valores efetivos dos pontos de interrupção para alguns solventes comuns.....	18
Tabela 4.1 – Luminosidades médias das imagens, mensuradas por histogramas em 8 bits.....	34
Tabela 4.2 – Resultados da determinação de carbono orgânico (OC) e carbono elementar (EC) nos filtros gêmeos de quartzo.....	35

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITUAL	3
2.1	- A NATUREZA DA FLUORESCÊNCIA.....	4
2.2	- TIPOS DE SUBSTÂNCIAS UTILIZÁVEIS PARA FLUORESCÊNCIA.....	7
2.3	- RODAMINA 6G.....	9
2.4	- ABSORÇÃO.....	10
2.5	- PERDAS NO PROCESSO DE ESPECTROFOTOMETRIA.....	12
2.5.1	- Perdas por Reflexão.....	12
2.5.2	- Perdas por dispersão.....	13
2.5.3	- Manipulação das células.....	13
2.5.4	- Escolha da Absorvência.....	15
2.5.5	- <i>Stray-light</i> (Luz dispersa).....	16
2.5.6	- Práticas de uma boa Espectrometria.....	18
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	20
3.1	- APARATO EXPERIMENTAL DE COLETA DE AMOSTRAS.....	20
3.2	- APARATO EXPERIMENTAL DE OBTENÇÃO DAS IMAGENS.....	25
3.3	- PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	28
4	RESULTADOS	34
5	ANÁLISE DOS RESULTADOS	40
6	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	41
7	REFERÊNCIAS	42
8	ANEXO A - Relatório das análises de concentrações de carbono	43

1 - INTRODUÇÃO

Ambientes urbanos são contaminados por carbono nas formas orgânica (combinada) e elementar (grafítica), oriundos principalmente dos processos de combustão. Amostras de material particulado na fração 2,5 micrômetros, PM2.5, coletadas em centenas de cidades do mundo, inclusive no Brasil, revelam que essa fração é constituída fundamentalmente de carbono, sulfatos e nitratos.

A importância da fração 2,5 micrômetros e sua constituição química na saúde humana é também demonstrada em trabalhos científicos. Problemas relacionados a doenças respiratórias, que se refletem em atendimentos ambulatoriais e internações hospitalares, são altamente correlacionados com as concentrações ambientais dessa fração.

A determinação das concentrações de carbono orgânico e elementar em filtros coletores de PM2.5 é feita em laboratório por métodos como TOR (thermo-optical reflectance) ou TOT (thermo-optical transmittance), baseados na oxidação progressiva do Carbono e na refletância ou transmitância medida na amostra, quando submetida a um feixe de LASER. Esses procedimentos são demorados e custosos, mas muito exatos. (BONDI et alii, 1999)

Há equipamentos automáticos, baseados na perda da capacidade de transmissão de luz ou de radiação beta através da amostra, que permitem medições em tempo real das concentrações de carbono, desde que com calibrações prévias, considerando as características do material particulado encontrado na região em que as medições serão realizadas.

Mais recentemente foram introduzidos no mercado equipamentos também para medições em tempo quase real, com base no princípio de oxidação total do Carbono a CO₂, seguida da determinação desse composto por infravermelho não dispersivo ou por cromatografia.

É justificável, portanto, que sejam realizados estudos visando métodos mais diretos de mensuração de constituintes químicos da fração PM_{2.5}, principalmente Carbono Orgânico (OC) e Elementar (EC), sulfatos e nitratos.

Nesse projeto de graduação são examinadas características de um novo método, proposto para determinação de carbono elementar em filtros coletores de PM_{2.5}, baseado em processamento de imagens, como uma forma indireta da determinação da absorvência de um feixe de LASER pela amostra.

O projeto foi desenvolvido no LAB, Laboratório de Aerossóis e Bio-Escoamentos do DEM-UFES, e consta da prova do conceito. Os equipamentos coletores das amostras foram desenvolvidos em projetos de pesquisa do LAB. O sistema de geração e processamento das imagens pela incidência de LASER de íon Argônio é também parte de outros projetos de pesquisa e os filtros expostos foram analisados nos Estados Unidos, em laboratório especializado, pelo método TOT.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E CONCEITUAL

Segundo WHITE e ARGAUER (1970), o Fenômeno Luminescência é classificado geralmente como Fluorescência, Fosforescência, Quimiluminescência, Triboluminescência e Eletroluminescência.

O termo Luminescência indica uma emissão de luz ou energia radiante acompanhada por pouco ou nenhum calor, e, portanto, é freqüentemente chamado de “Luz Fria”. A Luminescência em muitos casos representa a energia emitida quando uma substância retorna de um estado de alta energia (excitado) para um estado de baixa energia (normal). A substância é levada para um alto estado de energia geralmente por absorção de energia radiante tal como raios ultravioletas. O Fenômeno é chamado Fluorescência quando a emissão de energia permanece por volta de 10^{-8} segundos depois que a fonte excitadora é removida, e se isso persistir por um longo tempo então o termo Fosforescência é usado, quando a emissão permanece somente com a manutenção da fonte de excitação.

Quimiluminescência é o mesmo que Fluorescência exceto que a energia de excitação é produzida em uma reação química. Quando ocorre uma Quimiluminescência em um sistema vivo tal como em um vaga-lume ou em um fungo-fósforo, isso é chamado Bioluminescência. Triboluminescência é produzido com uma liberação de energia quando certos cristais, tais como nitrato de urânio ou açúcar, são quebrados. Neste caso a energia armazenada na formação do cristal é liberada. Eletroluminescência é um termo aplicado para Fluorescência ou Fosforescência produzida pela direta aplicação de uma corrente elétrica para uma substância tal como uma iluminação de um painel.

A Fluorescência foi observada em minerais e soluções no início do séc. XIX. Em 1833, Sr. David Brewster observou a emissão de “vermelho-sangue” da clorofila quando ele expôs uma solução verde de extrato de planta em um forte raio de sol. Sr. G. G. Stokes, em 1852, deu a correta explicação quanto ao mecanismo de absorção e emissão de energia neste tipo de luminescência e sugeriu o nome Fluorescência, do mineral Fluorita, que apresenta uma Fluorescência azul-branca e foi assim chamada devido a sua propriedade de um ponto de fusão relativamente

baixo. A emissão de luz de alguns minerais, como barita, depois que foi exposta a forte luz solar, foi observada no início do século XV e nomeada Fosforescência do grego, “origem de luz”.

O elemento fósforo foi descoberto em 1669 e foi assim chamado a partir da mesma palavra grega desde que foi identificado com a capacidade de produzir uma luz quando observado em um quarto escuro. No caso do elemento fósforo a produção de luz é causada por uma reação química com oxigênio e é um exemplo de Quimiluminescência. Fluorescência, Fosforescência e Quimiluminescência são a base de alguns dos mais sensíveis e seletivos métodos de análise quantitativa e qualitativa.

2.1 - A NATUREZA DA FLUORESCÊNCIA

A espectrometria da emissão e da absorção tem sido usada por muitos anos em análises, entretanto a espectrometria da Fluorescência foi desenvolvida desde aproximadamente 1945. Absorção e Fluorescência estão relacionadas já que a absorção deve preceder a emissão de Fluorescência. A absorção de energia é medida em unidades discretas chamadas quanta. A relação energia - quanta pode ser expressa pela fórmula $E = hv$ ou $E = hc/\lambda$ onde E é a Energia, h é a constante de Planck = $6,62 \cdot 10^{-27}$ segundos, c é a velocidade da luz, v é a frequência e λ é o comprimento de onda. Depois que uma molécula é levada para um estado excitado, que pode ser designado como M^* .

Tabela 2.1.1 – Energia radiante envolvida em análise fluorométrica.

	raios- X	Ultra Violeta Longo	Onda curta Ultravioleta	Onda longa Ultravioleta	Visível	Infravermelho
Frequência (m)	10^5	66,6	5	3,3	2,5	1,28
Microns	10^{-5}	0,015	0,2	0,3	0,4	0,78
Nanometros (nm) (milimicrons)	0,01	15	200	300	400	780
Angstroms (A)	0,1	150	2000	3000	4000	7800
				Transmitido pelo vidro		
				Transmitido por sílica fundida		

Dados obtidos de WHITE e ARGAUER (1970).

Ao retornar para o estado normal a molécula pode emitir energia, também em unidades quânticas. A energia emitida é chamada de Fluorescência ou Fosforescência. Para relatar as unidades usadas na discussão de energia radiante e Fluorescência o diagrama da Tabela 2.1.1 pode ser usado.

Para a energia de 200 a 780 nm uma aplicação produtiva de Fluorescência é em raios-X na região de 0,01 a 15 nm. Neste caso a excitação e a emissão de energia estão na região de raios-X e equipamentos especiais são necessários para produzir raios-X excitante e para medir o raios-X emitido. A energia com comprimento de onda menor que 300 nm não é transmitida pelo vidro e é muito prejudicial aos olhos causando granulação de proteínas que resultam em severa irritação. A absorção de energia radiante e a resultante Fluorescência e Fosforescência estão ilustrados na Figura 2.1.1.

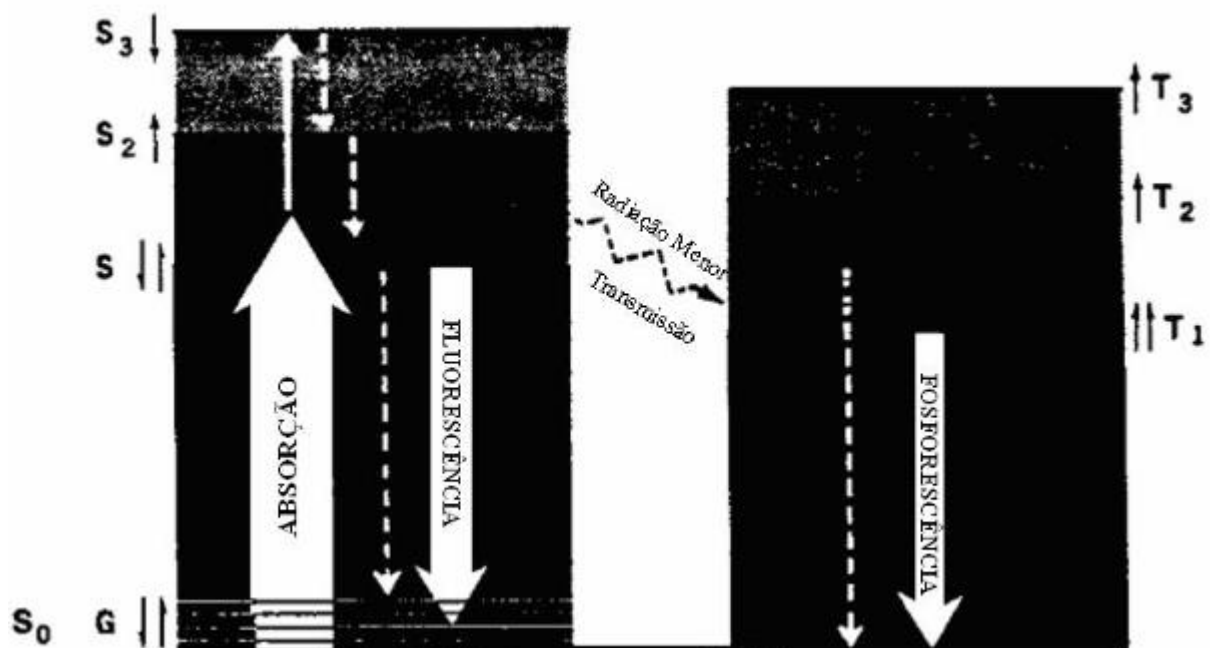


Figura 2.1.1 – Diagrama esquemático de mudanças energéticas durante absorção, fluorescência e fosforescência. As linhas tracejadas indicam dissipação de energia sem produzir fluorescência ou fosforescência.

Dados obtidos de WHITE e ARGAUER (1970).

Para produzir Fluorescência uma molécula deve absorver energia de alguma fonte como energia radiante ou energia química e ser levada para um alto nível de energia onde o par de elétrons gira em direção oposta ao estado *Singlet*. Absorção de energia radiante por muitas substâncias leva, inicialmente, para o primeiro estado

excitado *Singlet* (S1). Os estados muito excitados *Singlet* (S2, S3...) se deterioram rapidamente em aproximadamente 10^{-12} segundos para o estado S1.

Quando a molécula sai do estado S1 e volta para o estado normal (*Ground*) a maioria da energia absorvida pode ser emitida como Fluorescência em 10^{-8} segundos, ou menos, em um comprimento de onda maior do que a energia absorvida. O menor comprimento de onda da faixa emitida geralmente inicia perto ou cruza o maior comprimento de onda da faixa absorvida. Uma vez que levar uma molécula para um estado excitado é uma questão de energia total requerida, a faixa de Fluorescência emitida é a mesma independentemente do comprimento de onda da energia absorvida.

Por exemplo, sulfato de quinino dará a mesma faixa de emissão com o máximo em 495 nm se a excitação está em 249 ou 349 nm. Muitos compostos irão, através de uma mudança de energia, do estado S1 para o triplo estado T, onde o par de elétrons gira na mesma direção e resulta em Fosforescência que volta para o estado *Ground*. A duração da Fosforescência pode variar de nanosegundos a horas depois que a absorção terminar. A Fosforescência de um composto tem geralmente comprimento de onda maior do que a Fluorescência. A molécula no estado *Ground* pode ser linear como no caso do acetileno, mas assume uma forma angular no estado excitado. O comprimento da ligação C – C no acetileno muda de 1,207 Å no estado *Ground* para 1,338 Å no estado excitado e o comprimento da ligação C – H muda de 1,06 para 1,08 Å.

A relação de concentração e Fluorescência pode ser derivada da Lei de Absorção da luz, como é mostrado:

$$I/I_0 = 10^{-a c d} = \text{Fração da luz transmitida} \quad (2.1.1)$$

Onde I é a Intensidade transmitida, I_0 é a Intensidade da incidência, a é o índice de absorção (ou coeficiente molar de extinção), c é a Concentração e d é a profundidade óptica, então:

$$1 - I/I_0 = 1 - 10^{-a c d} = \text{Fração de luz absorvida} \quad (2.1.2)$$

e

$$I_0 - I = I_0 (1 - 10^{-a \cdot c \cdot d}) = \text{Soma da luz absorvida} \quad (2.1.3)$$

O quantum relativo produzido de duas substâncias ou da mesma substância de dois comprimentos de onda diferentes pode ser calculados pela seguinte fórmula:

$$Q_1/Q_2 = P_2/P_1 \times F_1/F_2 \times A_2/A_1 \quad (2.1.4)$$

Onde Q é o Quantum relativo produzido, F é a área abaixo da curva de emissão espectral corrigida, P é o fóton relativo produzido da radiação originada da excitação do comprimento de onda e A é a absorção de substância de comprimento de onda da radiação.

2.2 - TIPOS DE SUBSTÂNCIAS UTILIZÁVEIS PARA FLUORESCÊNCIA

Muitos compostos e elementos exibem a propriedade da Fluorescência. Em muitos casos a emissão é na região ultravioleta do espectro e não tem característica notável de Fluorescência visual. Em geral a Fluorescência visual pode ser obtida de compostos orgânicos aromáticos tendo alternado ligações simples e duplas em uma seqüência não quebrada. Por exemplo, Fluoresceína e eosina são fortemente fluorescentes, mas um composto similar fenolftaleína, onde o sistema conjugado é quebrado, não é fluorescente.

Muitos compostos aromáticos são fluorescentes e um grande número de compostos alifáticos não são. Entretanto muitos óleos petrolíferos, outros óleos e gorduras mostram uma Fluorescência suficiente para serem usados em separações analíticas. Muitos compostos orgânicos que mostram somente uma ligeira Fluorescência abaixo das condições normais podem fluorescer intensamente a baixas temperaturas ou se combinados com íons metálicos para formar quelatos.

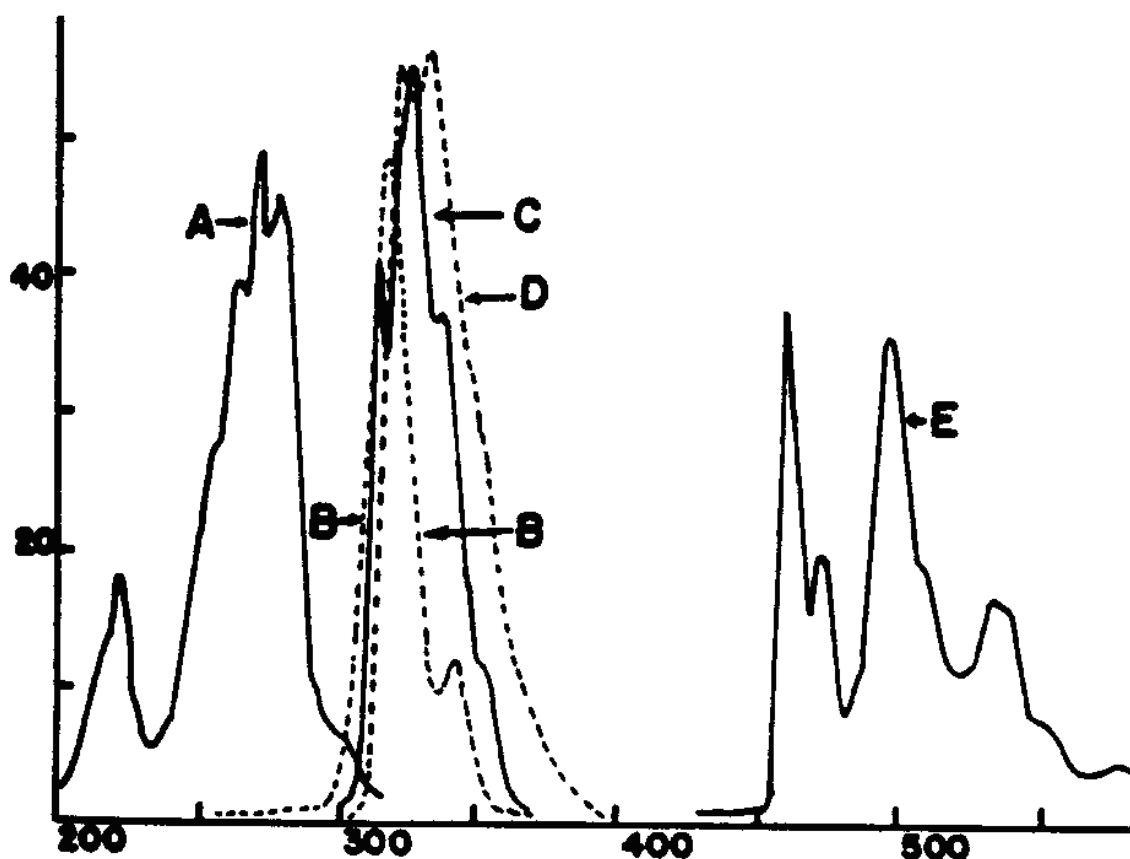


Figura 2.2.1 – Fluorescência e Fosforescência em Naftaleno. A: Espectro de excitação Fluorescente. B: Excitação Fluorescente. C: Emissão Fluorescente. D: Emissão Fluorescente da Naftalina em *n*-heptano a 35°C. E: Espectro de emissão Fosforescente a 77 K em EPA. Dados obtidos de WHITE e ARGAUER (1970).

Fluorescência de compostos a baixas temperaturas não pode ser confundida com Fosforescência. A diferença é mostrada na Figura 2.2.1 que ilustra ambas as formas de luminescência do naftaleno. É notado que a emissão da Fluorescência inicia no fim da faixa de excitação de maior comprimento de onda enquanto a emissão da fosforescência é em comprimento de onda consideravelmente maior. Ambas emissões desses espectros são usadas para identificação e análises de compostos. A emissão da Fluorescência mostra uma resolução mais refinada em 77 K do que em 35 °C. O solvente EPA para naftaleno, usado na determinação da fluorescência, mostrado na figura, é uma mistura de etanol, isopentano e éter geralmente na proporção de 2:2:5 do volume.

Um número de elementos na forma de óxidos ou compostos inorgânicos produz uma Fluorescência em espectro visível e ultravioleta. Entre eles estão o U, Nb, Tl e os lantanídeos. A Fluorescência do complexo clorídrico de Pb e Sb em soluções de HCl

podem ser observadas em 70 °C e para Bi em 196 °C. Muitos elementos produzem uma Fluorescência atômica pela absorção de radiação ultravioleta de pequeno comprimento de onda quando o composto é volatilizado em uma chama. Todos os elementos produzem Fluorescência raios-X quando bombardeados com raio X. Muitos minerais produzem Fluorescência que é frequentemente dependente sobre a presença de um vestígio de uma menor substância.

2.3 - RODAMINA 6G

Segundo consulta a www.britannica.com/eb/article-4061?hook=88872#88872.hook e www.lucalm.hpg.ig.br/mat_esp/lasers/lasers.htm, um dos materiais mais usados para permitir a indução de fluorescência por LASERS é o Rh6G (rodamina 6G), um material altamente fluorescente que foi usado pelos primeiros astronautas para marcar a posição de suas cápsulas quando pousavam no oceano.

Certos corantes orgânicos são capazes de apresentar fluorescência, irradiando luz de uma cor diferente. Como a excitação de seus átomos dura apenas uma fração de segundos e a luz emitida não é concentrada em uma faixa estreita, muitos corantes foram criados para “exibir” a ação dos lasers, com a vantagem de que podem ser ajustados para uma grande faixa de frequências.

Rodamina é uma família de compostos químicos, corantes fluorescentes.

O corante Rodamina apresenta fluorescência, que pode ser medida de forma fácil e barata através de instrumentos denominados Fluorômetros.

A fórmula química da Rodamina 6G é $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$. Sua estrutura química é apresentada abaixo:

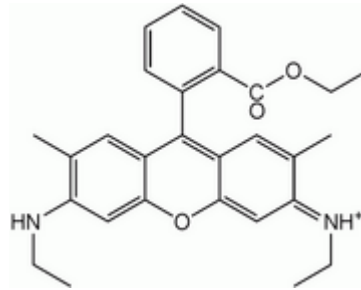


Figura 2.3.1 – Estrutura química da Rodamina 6G
 Figura obtida de http://en.wikipedia.org/wiki/rhodamine_6G (2006)

O peso molecular da Rodamina 6G é de 479,02 g/mol.

Os corantes Rodamina são tóxicos e solúveis em água, metanol, etanol.

Quando o sistema de laser de íon Argônio de 4 watts Spectra Physics 2017 é usado para excitar a rodamina a 514 nm, esta emite com um comprimento de onda acima de 545 nm.

2.4 – ABSORÇÃO

Segundo BURGESS e KNOWLES (1981), quando um feixe de radiação de comprimento de onda específico incide sobre uma substância, a energia associada ao feixe pode ser alterada por processos de reflexão, refração, absorção e transmissão.

A mais simples situação com respeito à intensidade da absorção é aquela na qual o sistema obedece a Lei de Lambert-Beer. Neste caso se I_0 é a intensidade de um feixe de radiação paralelo normalmente incidente em uma camada de espessura b cm e a concentração molar c , a intensidade do raio emergente é de:

$$I = I_0 \cdot 10^{-E \cdot c \cdot b} \quad (2.4.1)$$

E, a absorvência molar ($l/mol \cdot cm$), é independente de c , mas é função do comprimento de onda, temperatura e solvente. É evidente que isso implica que cada camada, ou mesmo cada molécula da substância absorvida absorve uma fração constante de radiação incidente. A equação acima pode ser expressa na seguinte forma:

$$\text{Log}_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = Ecb \quad (2.4.2)$$

ou

$$A = Ecb \quad (2.4.3)$$

Onde A é a absorvência da amostra em um feixe. A proporção da intensidade da luz transmitida da amostra pela intensidade da luz incidente na amostra é a Transmitância T :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.4.4)$$

e

$$A = -\log_{10} T \quad (2.4.5)$$

A Transmitância é expressa como uma percentagem.

Absorvência é mais simplesmente relacionada com concentração e absorvência do que com I , I_0 ou T .

Rigorosamente, absorvência é somente aplicável a soluções, o termo mais geral "Densidade Óptica" é aplicado para sólidos e também líquidos homogêneos. Entretanto absorvência pode ser usada como sinônimo de densidade óptica.

A atenuação de um feixe de radiação que passa através de uma amostra é devido em parte, à absorção dentro da amostra, e em parte, à reflexão e dispersão na superfície externa. A transmissão de material em si, sem perdas externas, pode ser chamada de transmissão interna, e é assim definida como a porcentagem do fluxo radiante que deixa a superfície de entrada e eventualmente chega à superfície de saída.

2.5 - PERDAS NO PROCESSO DE ESPECTROFOTOMETRIA

2.5.1 - Perdas por Reflexão

Se amostras e células de referência são construídas e operadas convenientemente a reflexão da face externa será cancelada. Assim também, a reflexão se dará em uma interface se, como é habitual em espectrofotometria ultravioleta, a concentração de soluto for muito baixa. Por exemplo, a perda da reflexão interna em uma célula de sílica fundida preenchida de água é somente cerca de 0,4 por cento da energia da luz incidente em 589,3 nm.

Mesmo na passagem através de uma faixa de absorção, onde o índice refrativo da solução e, portanto a perda da refletância é rapidamente mudada, o efeito sendo na medida de absorvência do soluto é extremamente pequeno, da ordem de 0,001 por cento.

Efeitos mensuráveis surgem a partir do desequilíbrio do índice refrativo entre a referência e a amostra levantada, mas eles são de natureza essencialmente instrumental.

Geralmente em espectrometria ultravioleta a fração molar do soluto é tão pequena que $I_b = I'_b$, isto é, os números de moléculas do solvente absorvido em cada feixe são quase idênticos.

2.5.2 - Perdas por dispersão

A não condução de pequenas partículas poderá, quando presente como uma amostra difusa, exibir dispersão cuja intensidade é proporcional à quarta potência da frequência. Isso poderá aumentar muito os problemas que levam a aparentes desvios da Lei de Lambert-Beer, particularmente em pequenos comprimentos de onda.

Também se deve tomar cuidado com mudanças consideráveis de temperatura, o que poderá freqüentemente mudar a absorvidade molar real da amostra. Por exemplo, tem sido sugerido que este último é em parte responsável pela variabilidade aparente da absorvidade molar do nitrato de potássio aquoso. Seringas para extração devem ser lavadas antes de usar, e cobertas com um lubrificante. Seringas hipodérmicas de vidro podem introduzir finas partículas de vidro e nunca devem ser usadas para transferir soluções. Pequenas bolhas de ar aderidos na superfície da janela são fontes de erro exacerbado em superfícies engorduradas, mas aliviados pelo uso de solvente desgaseificantes e as soluções cuidadosamente manipuladas.

2.5.3 - Manipulação das células

Uma primeira exigência óbvia de alguma medida de solução fotométrica é que o efeito do recipiente deve ser mensurável ou compensado. Idealmente, a amostra e células de referência devem ser opticamente idênticas. Além da identidade da janela geométrica e a orientação consistente da célula com respeito aos feixes de luz, é uma exigência elementar que eles sejam limpos.

A proporção da intensidade da luz refletida, I_r , pela intensidade da luz incidente, I , sobre uma superfície é governada pela relação de Fresnel:

$$\frac{I_r}{I} = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2.5.3.1)$$

Onde n_1 e n_2 são índices refrativos de duas médias. A não ser em pequenos comprimentos de onda a transmitância de sílica sintética fundida vazia será governada por perdas de refletância. Por exemplo, a transmitância teórica de uma célula vazia de sódio D, com comprimento de onda de 589,3 nm, é 0,933 ($A = 0,0301$), enquanto preenchendo com água a transmissão aumenta para 0,996 ($A = 0,018$) porque as perdas da reflexão interna são diminuídas como uma consequência das correlações próximas do índice refrativo da água ao da sílica fundida. Entretanto, na prática, uma célula vazia nunca precisa ser usada no feixe de referência do espectrofotômetro. Idealmente, células devem ser somente manipuladas com pinças ou mãos cobertas por luvas de algodão limpas. Precisão é necessário no posicionamento da célula no feixe: para uma média absorção de índice refrativo n e para um ângulo de a radianos a partir da normal com a célula de raio incidente, o erro fracionado do comprimento δ , é dado por:

$$\delta = \left(\frac{0.0123 a}{n} \right)^2 \quad (2.5.3.2)$$

Um erro de alinhamento acima de 3 graus poderá introduzir um erro desta magnitude.

Ou seja, poderia ter uma folga lateral de 1mm em 1cm no fixador da célula para introduzir este erro. Apesar disso o risco de usar células com dimensões externas fora do padrão deve ser reconhecido.

Para um trabalho mais preciso com soluções diluídas, é provavelmente melhor usar uma única célula apenas, e deixá-la em posição de leitura do solvente e do soluto. Uma seringa hipodérmica com um tubo (cateter) de gesso é então usada para encher, esvaziar e lavar a célula. As leituras do espectro dos solventes são subseqüentemente subtraídas a partir dessas soluções. A interface do espectrofotômetro com computadores faz agora esta aproximação razoavelmente atraente para o usuário se não para os produtores da célula. O espaço vazio da célula pode ser guardado, assim o tempo do experimento permanece o mesmo que o método convencional com células em ambos os feixes. Equipamento é disponível para permitir que todo processo seja controlado automaticamente. Para esses

solventes comuns que são transparentes para uma grande extensão do comprimento de onda (octano, água, etanol) existe um pequeno ponto que insiste em emparelhar muito aproximadamente os comprimentos das células.

Bom acabamento superficial, paralelismo da janela e composição são muito mais importantes. Mesmo com células perfeitamente emparelhadas alguns feixes duplos do espectrofotômetro são suficientemente sensíveis a pequenas diferenças do índice refrativo entre o conteúdo de duas células podendo dar altos erros de absorvência.

Este efeito instrumental ocorre porque o caminho do comprimento entre a célula e o detector é freqüentemente longo para limitar os efeitos da dispersão e fluorescência e prover uma alavanca óptica a qual move a imagem da luz que promoverá uma aparente mudança de absorvência.

2.5.4 - Escolha da Absorvência

Espectrofotômetros não provêm precisão constante por toda sua extensão de absorvência. Por causa disso, para alcançar a melhor performance quantitativa analítica, a combinação da concentração da solução e o comprimento da célula deve ser ajustada para a região mais precisa da escala do instrumento de absorvência. Pela diferenciação da relação de Lambert-Beer o erro P , em medida de concentração pode ser da seguinte forma:

$$P = K \left[\frac{\sqrt{(I_0) \cdot A}}{10^{A/2}} \right]^{-1} \quad (2.5.4.1)$$

A função tem uma mínima amplitude de $A = 0,869$ (13,5 por cento da transmissão). Na prática isto é provavelmente suficiente para usar uma absorvência entre 1 e 2. Entretanto se erros de dispersão da luz são prováveis, por exemplo quando se usa um solvente fortemente absorvente, ou o espectrofotômetro está sendo usado nos

extremos de sua extensão da grade, prisma, detector ou fonte, a maior absorvência deve ser evitada.

A escolha das condições ótimas não é simples. Existem muitas variáveis independentes, tais como, caminho do comprimento da célula, concentração, largura da fenda espectral, radiação dispersa, discriminação da leitura da escala.

2.5.5 - *Stray-light* (Luz dispersa)

A extensão do comprimento de onda de um espectrofotômetro é largamente determinada pela fonte de distribuição da energia em relação às características da transmissão do monocromador e da resposta espectral do detector. Quando o espectrofotômetro é operado sob condições onde qualquer uma destas é aproximadamente seu limite de comprimento de onda, erros de dispersão de luz podem surgir. A efetiva dispersão de luz fracionada do espectrofotômetro é a proporção relativa do sinal do detector que surge da luz dispersa dentro do monocromador (a não ser o comprimento de onda nominal).

A fração de luz dispersa y fixa um limite de extensão da absorvência, para claramente, o espectrofotômetro não poder responder as absorvências maiores que $-\log y$. Luz dispersa quase sempre conduz a baixos valores de absorvências (desvios negativos da Lei de Beer) e, em situações onde a fração da luz dispersa é mudada rapidamente com o comprimento de onda, a erros nos comprimentos em ondas e forma das faixas de absorção. Finalmente, quando a absorvência da amostra é muito alta, qualquer luz transmitida deve originar de inesperada radiação e a transmitância medida se aproximará da fração da luz dispersa:

$$y = \frac{I_s}{I_0 + I_s} \quad (2.5.5.1)$$

onde I_s é a intensidade da luz dispersa e I_0 é a intensidade esperada da luz. I_s estabelece a extensão dinâmica do instrumento. Em curtos comprimentos de onda (220 nm e menores que isto) a energia incidente I_0 diminui continuamente com o

aumento do comprimento de onda e de y . Em comprimentos de onda abaixo de 200 nm I_0 será reduzido a não mais que uma conseqüência da absorção de oxigênio e, nesta região, o nitrogênio expurgado do sistema ótico é desejável.

Um importante fator não instrumental que é de grande relevância em curtos comprimentos de onda é o uso de solventes absorventes. Eles conduzem a redução da proporção da radiação pretendida:

$$A_x = \log_{10} \left[\frac{(1-y)T_s}{T'_x y + (1-y)T_s T'_x - y} \right] \quad (2.5.5.2)$$

Onde A_x é a absorvência verdadeira de um soluto x em um solvente; T'_x = transmitância aparente do soluto 'x', medida com um solvente de referência. T_s = transmitância verdadeira do solvente, e y = fração da luz dispersa. Quando o solvente é transparente ($T_s = 1$), a equação se reduz a:

$$A_x = \log_{10} \left[\frac{1-y}{T'_x - y} \right] \quad (2.5.5.3)$$

É evidente que, mesmo para frações de luz dispersa de 0,0015 (0,15%), e com uma absorvência do solvente de 1, o erro de medição da absorvência surgiria de 0,8 em 0,4 % a 4%. Em um pobre sistema ótico mantido a uma fração de luz dispersa de no mínimo 0,01 (1%) pode ser encontrado comprimentos de onda próximos a 200 nm, no quais casos de erros de absorvência correspondentes se tornam 2,8% e – 21,5%, respectivamente. Finalmente a situação pode se tornar tão ruim que se, otimistamente, o monocromador é ajustado em 185 nm, pode ser tão pequeno da presente radiação, que as observações de absorvência derivam de algumas indeterminações próximas de comprimento de onda maiores. Nestas circunstâncias uma estaria mais fora do ajuste do monocromador a um maior comprimento de onda maior, mesmo que a absorvência molar seja provavelmente menor. Seria uma solução cara a este problema recorrer a um duplo monocromador. Uma alternativa mais barata é evitar trabalhar muito próximo da interrupção de transmissão do

solvente, como mostrado na tabela 2.5.1, e note que os erros da luz dispersa são reduzidos como a absorvência da queda da solução.

Tabela 2.5.1 - Valores efetivos dos pontos de interrupção para alguns solventes comuns

Solvente	10 mm de extensão de trajetória		1 mm de extensão de trajetória	
	ν (cm^{-1})	λ (nm)	ν (cm^{-1})	λ (nm)
<i>n</i> -hexano	50200	199,2	52500	190,5
<i>n</i> -heptano	50000	200,0	53000	188,7
Iso-octano	49500	202,0	53000	188,7
Éter Dietílico	48700	205,3	50200	199,2
Etanol	48200	207,5	51000	196,1
Iso-propano	47800	209,2	-	-
Metanol	47500	210,5	51000	196,1
Cicloexano	47200	211,9	51000	196,1
Acetonitrilo	46900	213,2	49800	200,8
Dioxano	46300	216,0	48000	208,3
Diclorometano	43000	232,6	-	-
Tetraidrofurano	42000	238,1	-	-
Clorofórmio	40500	246,9	-	-
Tetracloro de Carbono	38900	257,1	-	-
Dimetil Sulfóxido	37000	270,3	-	-
Dimetil Formamida	36900	271,0	-	-
Benzeno	35700	280,1	-	-
Piridina	32700	305,8	-	-
Acetona	30200	331,1	-	-

ν e λ são os valores da quantidade de ondas e do comprimento de ondas no qual a transmitância cai para 25% ($A = 0,602$) para a dada extensão de trajetória, as medições utilizaram a água como referência.

Dados obtidos de BURGESS e KNOWLES (1981).

Por exemplo, os erros no exemplo anterior estariam sendo reduzidos para 1,1% e 10% respectivamente se a concentração da solução ou o comprimento do caminho óptico tivesse sido reduzido por um fator de 10, dado a absorvência nominal de 0,08.

2.5.6 - Práticas de uma boa Espectrometria

Deve ser assegurado que:

- a) a concentração da solução seja livre de erros de pesagem, medição volumétrica e temperatura.
- b) o composto seja completamente dissolvido: tratamento ultra-sônico como uma rotina é prudente.
- c) a solução não seja turva – filtre se necessário - e depois existirão bolhas na janela da célula.
- d) adsorção nas paredes da célula não esteja ocorrendo.
- e) a células estejam limpas e consistentemente orientadas no feixe de luz.
- f) O solvente de referência seja submetido a, exatamente, o mesmo procedimento da solução.
- g) A largura da fenda efetiva seja correta para a largura da faixa natural esperada se a exatidão da absorvência for importante.
- h) Regiões importantes do espectro são medidas com a absorvência da amostra encontrando-se entre 0,8A e 1,5A. Preferência aos ajustes do comprimento da célula do que a concentração.
- i) Luz dispersa não seja responsável por desvios negativos da Lei de Lambert-Beer em alta absorvência, particularmente, se o solvente absorve significativamente.
- j) Testes regulares de absorvência e exatidão do comprimento de onda sejam realizados, e checar se a luz dispersa está dentro da especificação.
- k) As recomendações do fabricante a respeito da velocidade de exploração e tempo constante sejam observadas.
- l) O ambiente do instrumento seja limpo e livre de interferências externas. Atenção particular deve ser dada para interferências elétricas, variações térmicas e luz solar.

3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O diagrama de blocos dos procedimentos experimentais, representado abaixo, mostra o esquema geral do experimento, que consiste em analisar Carbono, através de um túnel de combustão construído para a queima de querosene, e conseqüente formação de carbono. Esse se deposita em filtros coletores, pela atuação dos amostradores de PM2.5. Os filtros expostos são colocados em um suporte bipartido juntamente com a Rodamina 6G, os filtros brancos (não expostos) também são colocados em um suporte, também com Rodamina 6G, formando as Células, que são submetidas a um feixe do Laser de íon Argônio, tendo suas imagens projetadas e registradas para comparação de suas luminosidades.

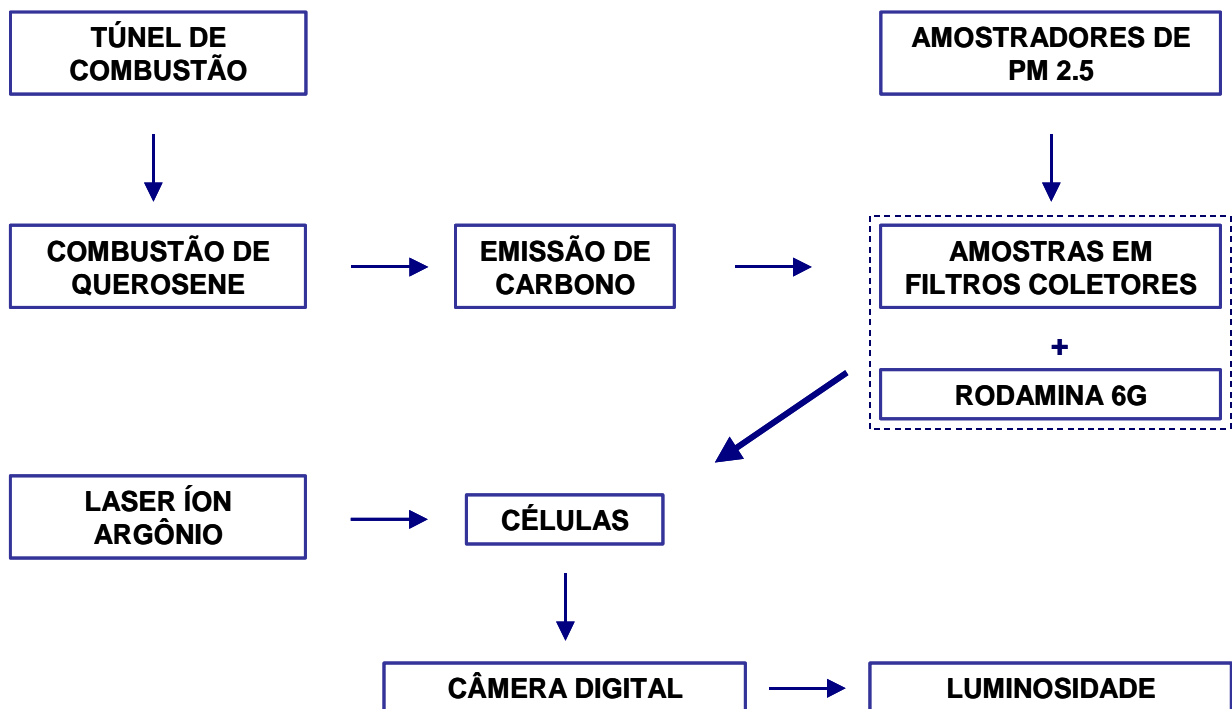


Figura 3.3 – Diagrama de blocos dos procedimentos experimentais

3.1 - APARATO EXPERIMENTAL DE COLETA DE AMOSTRAS

As amostras de carbono em filtros foram coletadas com o uso de um túnel de combustão e de dois amostradores de material particulado na faixa de 2,5

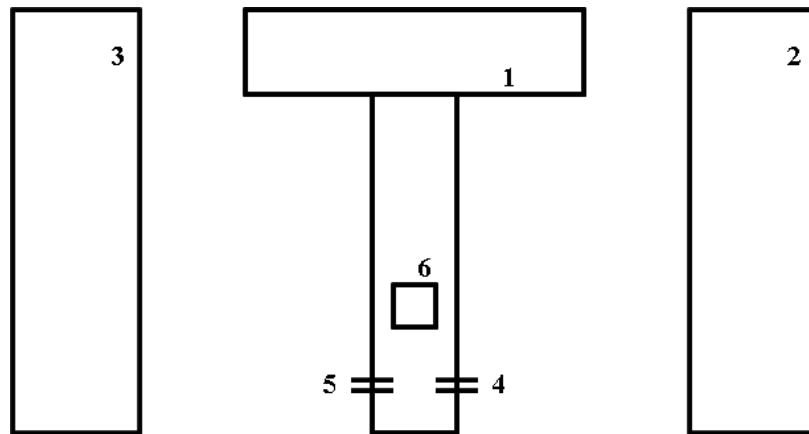
micrômetros, conforme mostrado no esquema da Figura 3.1.1 e na foto da Figura 3.1.2.

O túnel de combustão foi projetado de modo a se estabelecer uma chama laminar em um sistema que usasse combustível líquido quiescente em um reservatório, com a combustão se dando em um terminal superior tipo pavio. O Número de Reynolds estabelecido na seção de testes, considerando a vazão individual dos equipamentos de amostragem de 16,7 l/min e a área da seção de 400 cm² foi de ordem 200.

As características dimensionais do túnel são mostradas na Figura 3.1.3. Foi utilizado querosene comercial como combustível.

Os amostradores de PM_{2.5} foram desenvolvidos por equipes do LAB, constituindo-se dos elementos mostrados na Figura 3.1.4. O núcleo do projeto são os ciclones separadores de partículas de 2,5 micrômetros, projetados segundo indicações de SALTZMAN e HOCHSTASSER (1983), mostrado na Figura 3.1.5. O fluxo de 16,7 l/min é mantido por bombas de vácuo, ajustado por válvula de agulha solidária a um rotâmetro calibrado individualmente. A vazão é também lida continuamente em um sensor de turbina, mostrado na Figura 3.1.6, calibrado, com o sinal enviado para um datalogger.

Os filtros colocados em estojos de nylon desenvolvidos no LAB são montados inicialmente em porta-filtros com sustentação de malha de aço inoxidável, como pode ser visto na Figura 3.1.7.



- 1 – Túnel de Vento com bifurcação
- 2 e 3 – Coletor de PM2.5
- 4 e 5 – Entrada de Ar
- 6 – Gerador de partículas de Carbono

Figura 3.1.1 – Esquema do acoplamento dos equipamentos de coleta de material particulado na fração 2,5 micrômetro ao túnel de combustão.



Figura 3.1.2 – Aparato de coleta, mostrando um amostrador de PM_{2,5} à esquerda e o túnel de combustão, em madeira.

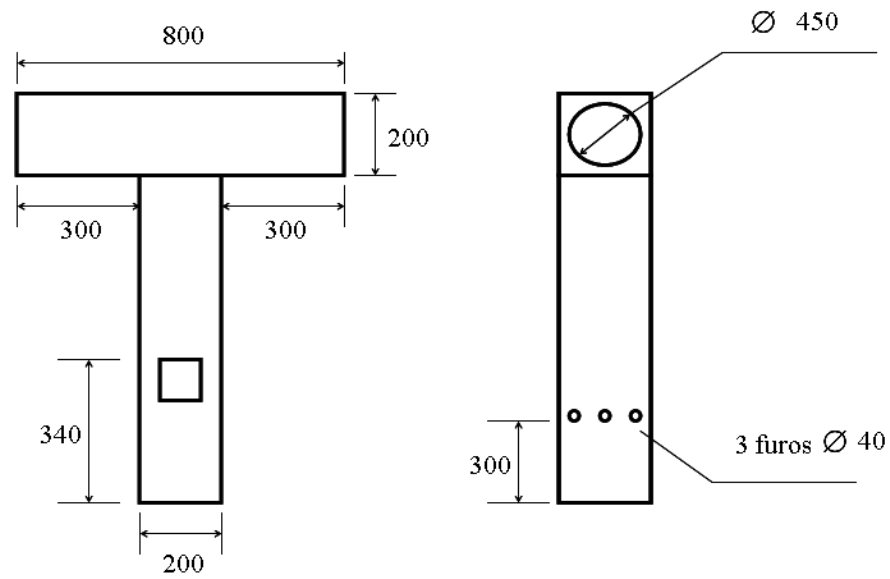


Figura 3.1.3 – Dimensões do túnel de combustão.

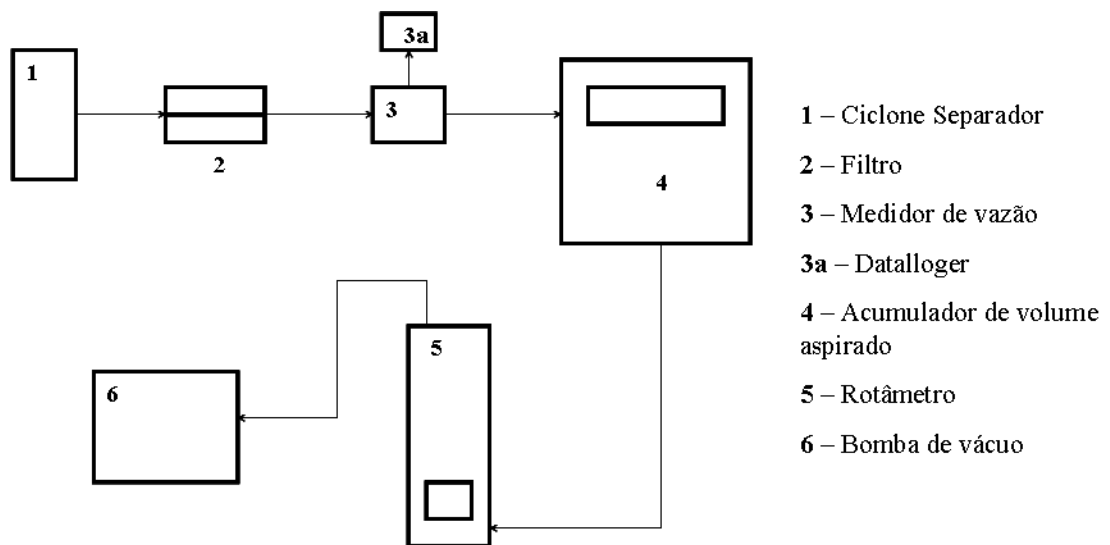


Figura 3.1.4 – Esquema dos equipamentos de coleta de material particulado na fração 2,5 micrômetros.



Figura 3.1.5 – Ciclone separador do aparato de coleta.

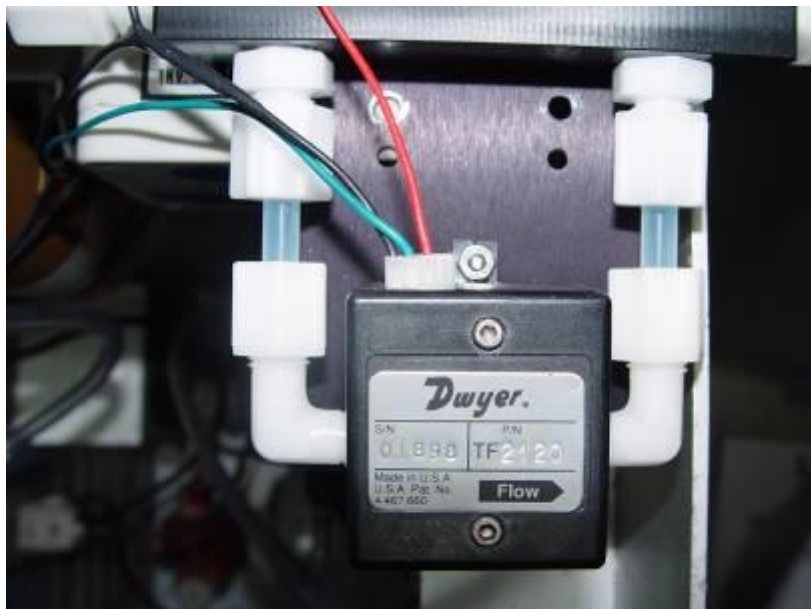


Figura 3.1.6 – Sensor contínuo de vazão do aparato de coleta.

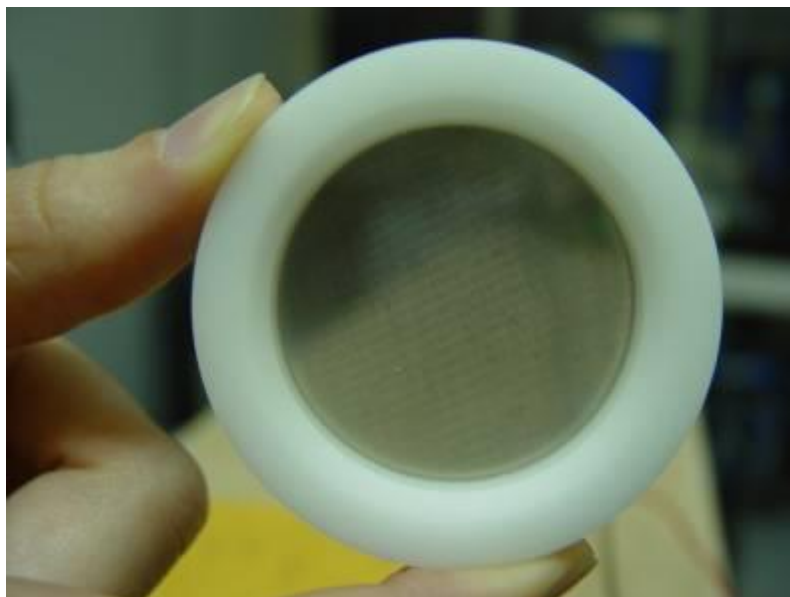


Figura 3.1.7 – Adaptador de filtro do aparato de coleta.

3.2 - APARATO EXPERIMENTAL DE OBTENÇÃO DAS IMAGENS

Os filtros expostos e o filtro branco são introduzidos em células com as características mostradas na Figura 3.2.1, contendo rodamina 6G na concentração de 40 mg/1000ml em uma sub-partição e submetidos ao circuito de LASER de íon argônio e sistema óptico, conforme mostrado nas Figuras 3.2.2, 3.2.3 e 3.2.4. As imagens foram obtidas por uma câmera digital Sony DSC – F707, com resolução de 5 Megapixels. A resolução da câmera foi testada com a carta de testes da USAF (US Air Force), sob as condições dos testes, com o resultado mostrado na Figura 3.2.5. A resolução é suficiente para aplicação da média de tonalidades em 1 mm.

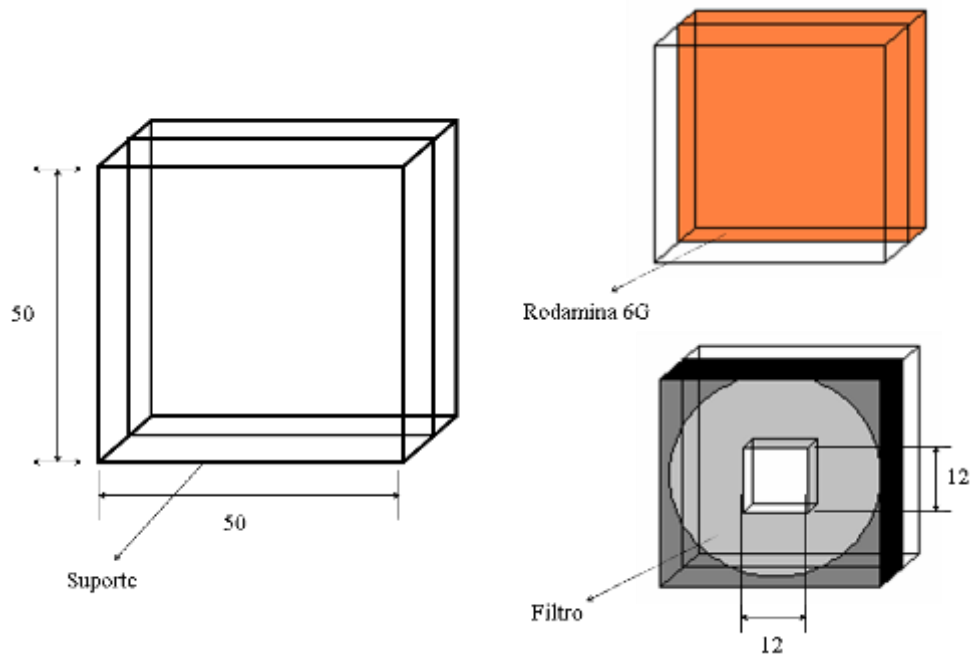


Figura 3.2.1 – Esquema das células de exposição dos filtros, adjacentes aos volumes de rodamina 6G.

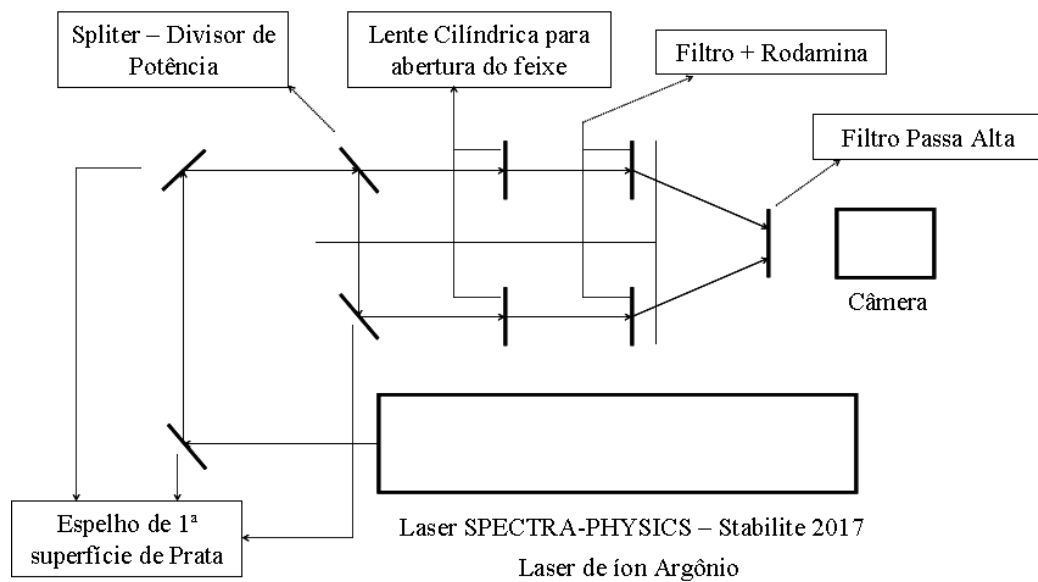


Figura 3.2.2 – Esquema do sistema óptico utilizado para geração e captura de imagens.



Figura 3.2.3 – Vista do sistema óptico utilizado para geração e captura de imagens.



Figura 3.2.4 – Detalhe do sistema óptico utilizado para geração e captura de imagens, mostrando as células com os filtros.

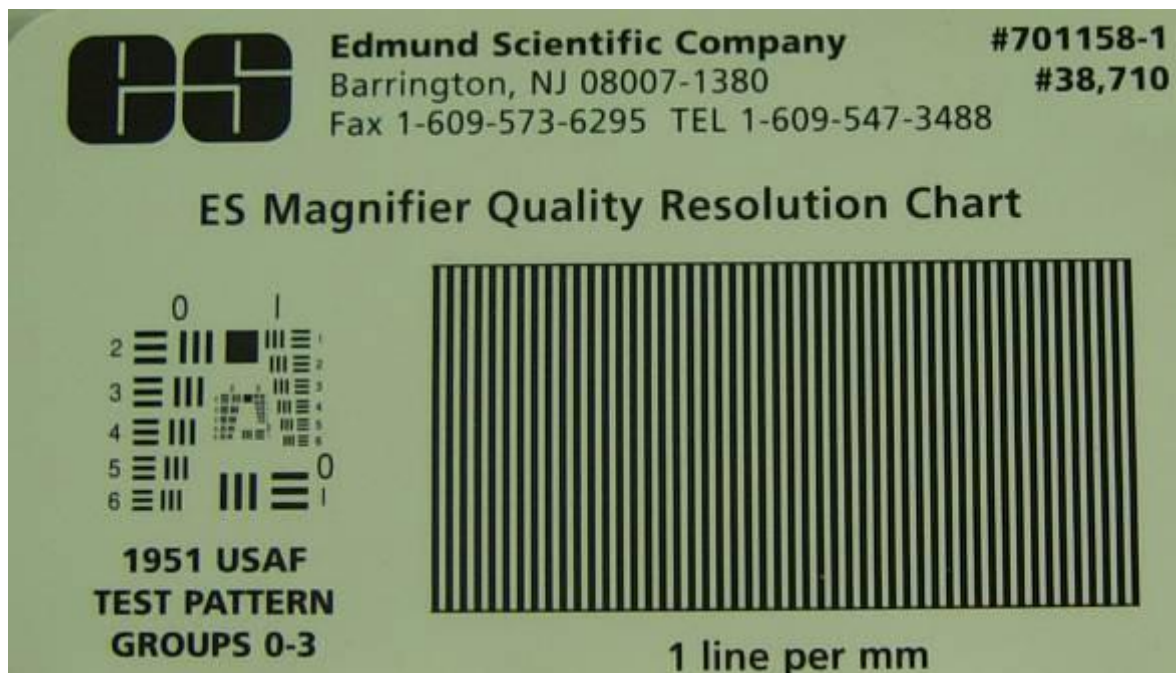


Figura 3.2.5 – Imagem de teste de resolução da câmera utilizada para captura das imagens.

3.3 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Para a coleta de amostras, filtros de quartzo (Whatman – QMA circles, 2 μm , diâmetro 47 mm) e de Teflon puro (Whatman PTFE, 2 μm , diâmetro 46,2 mm, numerados individualmente e com anel externo) foram expostos nos amostradores de PM_{2.5}. A geração de Carbono foi realizada no túnel de combustão laminar, tendo como fonte a oxidação de querosene comercial. A chama resultante é mostrada na Figura 3.3.1, sob ação do fluxo de amostragem. A imagem está decodificada em 28 tons para melhor visualização. Pode ser observado o feixe de emissão do topo da chama para cima. Para balizamento do tempo de exposição dos filtros foram realizadas amostragens com duração de 10, 20, 36, 60 e 360 segundos. Na Figura 3.3.2 é mostrada a aparência das amostras iniciais geradas.



Figura 3.3.1 – Chama laminar, oriunda da combustão de querosene, com o filete de emissões.

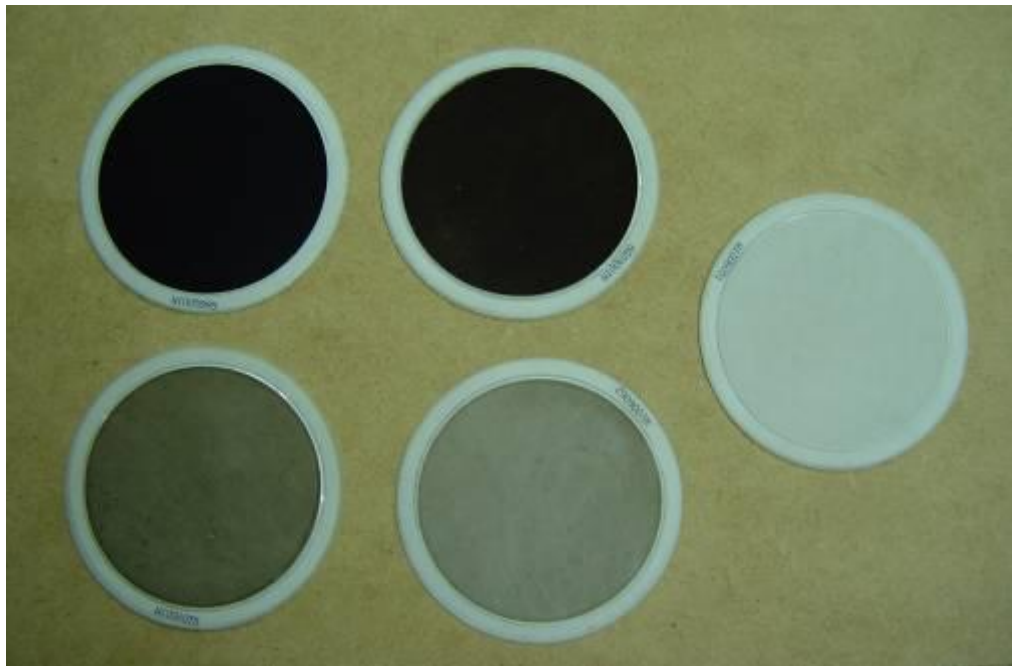


Figura 3.3.2 – Aparência dos filtros de teflon, expostos de 10 a 360 segundos no sistema de amostragem de PM2.5.

Com base nos tons de cinza observados, a coleta foi projetada para 10 amostras de 10 segundos de exposição a 30 segundos de exposição.

As exposições foram controladas por cronômetro com resolução de centésimo de segundo, consistindo de operação de ligação e desligamento manual das bombas de vácuo dos dois amostradores de PM2.5. No intervalo entre as amostragens o gerador de material particulado era apagado.

Os dez filtros de quartzo expostos foram lacrados em slides de Petri e enviados para análise de OC e EC no laboratório da empresa EAI (Elemental Analysis Incorporated) e os dez filtros de Teflon expostos foram armazenados em slides de Petri, para a análise individual no sistema de absorção de LASER.

A aparência dos filtros de Teflon expostos pode ser vista nas Figuras 3.3.3 a 3.3.7.



Figura 3.3.3 – Filtros de Teflon, expostos durante 10"04 e 13"19.



Figura 3.3.4 – Filtros de Teflon, expostos durante 16"25 e 19"39.



Figura 3.3.5 – Filtros de Teflon, expostos durante 21"45 e 24"29.



Figura 3.3.6 – Filtros de Teflon, expostos durante 27"09 e 29"95.

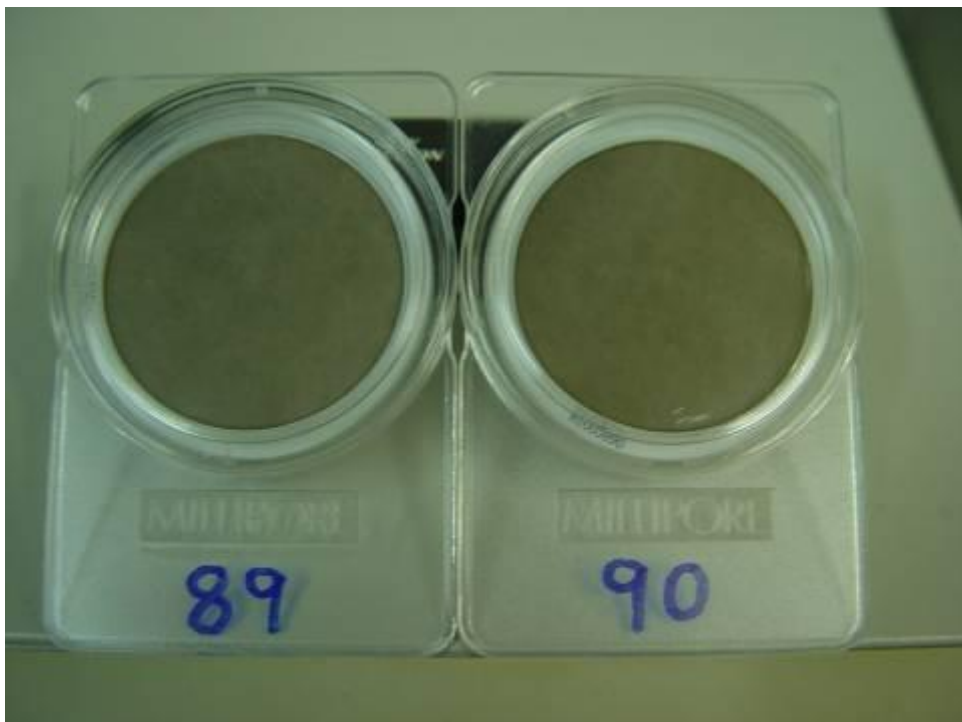


Figura 3.3.7 – Filtros de Teflon, expostos durante 33"32 e 36"52.

Para determinação da absorvência dos filtros de Teflon, o LASER de íon Argônio foi utilizado a 10 Ampères, representando aproximadamente 1/5 da potência total em todas as linhas. Após estabilização, o que demanda cerca de 10 minutos à potência

desejada, o feixe era liberado para ser dividido no Splitter, atingindo as duas lentes cilíndricas e daí a mancha era projetada nas células, contendo o filtro exposto e o branco e a solução de rodamina 6G.

No lado oposto à incidência do LASER as imagens foram obtidas, com o uso de um filtro laranja passa-alta. Nas Figuras 3.3.8 e 3.3.9 são mostradas a incidência do LASER em uma célula e o aspecto do lado oposto ao da incidência.



Figura 3.3.8 – Incidência do feixe de LASER expandido, sobre uma célula com filtro.



Figura 3.3.9 – Janelas das células, opostas à incidência do feixe de LASER expandido.

4 – RESULTADOS

As imagens obtidas apresentam características semelhantes às mostradas na Figura 4.1. As duas janelas são analisadas por histogramas das luminosidades encontradas. Os valores mostrados na Tabela 4.1 foram obtidos em regiões com não menos que 3800 pixels, representando a porção central das janelas.

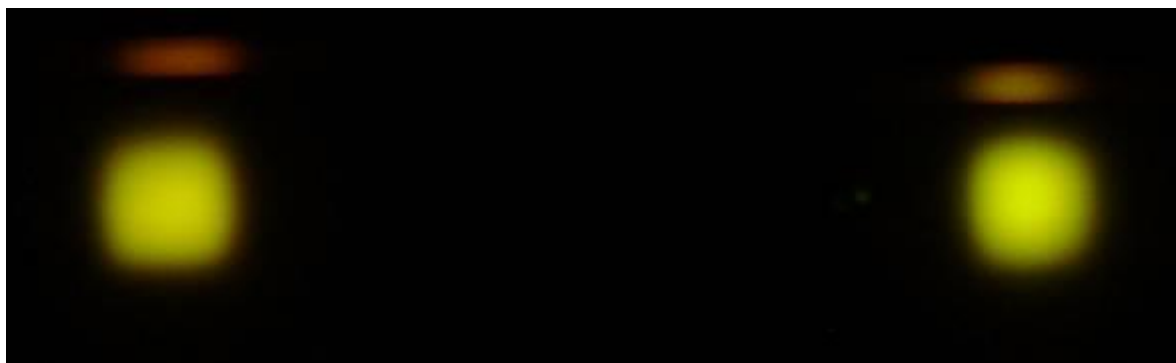


Figura 4.1 – Imagem típica obtida nas janelas das células após a absorção de energia do feixe de LASER expandido pelo filtro branco (direita) e pelo filtro exposto (esquerda).

Tabela 4.1 – Luminosidades médias das imagens, mensuradas por histogramas em 8 bits.

FOTO	FILTRO	LUMINOSIDADE		DIFERENÇA
		EXPOSTO	BRANCO	
4621	Branco (80)	189	172	17
4626	81	199	186	13
4627	82	167	162	5
4632	83	176	173	3
4633	84	175	173	2
4638	85	174	176	-2
4639	86	175	178	-3
4644	87	168	178	-10
4645	88	166	177	-11
4650	89	163	175	-12
4651	90	155	176	-21

A cada filtro de Teflon, identificados de 80 a 90, correspondeu um filtro de quartzo, identificados de Q-58 a Q-69, sendo Q-69 um filtro branco (não-exposto). Os resultados básicos das concentrações de carbono elementar nos filtros, determinadas por transmitância termo-óptica, estão mostrados na Tabela 4.2. Os resultados completos encontram-se no anexo A.

Tabela 4.2 – Resultados da determinação de carbono orgânico (OC) e carbono elementar (EC) nos filtros gêmeos de quartzo.

FILTRO	CARBONO ORGÂNICO ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)		EC
	OC BRUTO	OC LÍQUIDO	
Q69 (branco)	5,75	0	0
Q58	6,24	0,49	0
Q59	5,79	0,04	0,1
Q60	5,93	0,18	0,32
Q61	6,53	0,78	0,72
Q62	6,24	0,49	1,4
Q63	6,34	0,59	1,35
Q64	6,27	0,52	3,48
Q65	7,29	1,54	3,21
Q66	6,69	0,94	5,79
Q67	6,16	0,41	6,31

As curvas de diferenças de luminosidade entre filtros expostos e brancos, corrigidas por uma constante aditiva para que o conjugado branco-branco permanecesse em zero são mostradas na Figura 4.2. Os resultados estão expressos na escala completa de 8 bits de comprimento da informação de cada pixel das imagens, ou seja, de zero a 256.

As diferenças de luminosidades, relativas ao valor da luminosidade mensurada no branco são mostradas na Figura 4.3, também em uma escala de zero a 256, ou seja, escala de uma imagem de 8 bits de comprimento da informação.

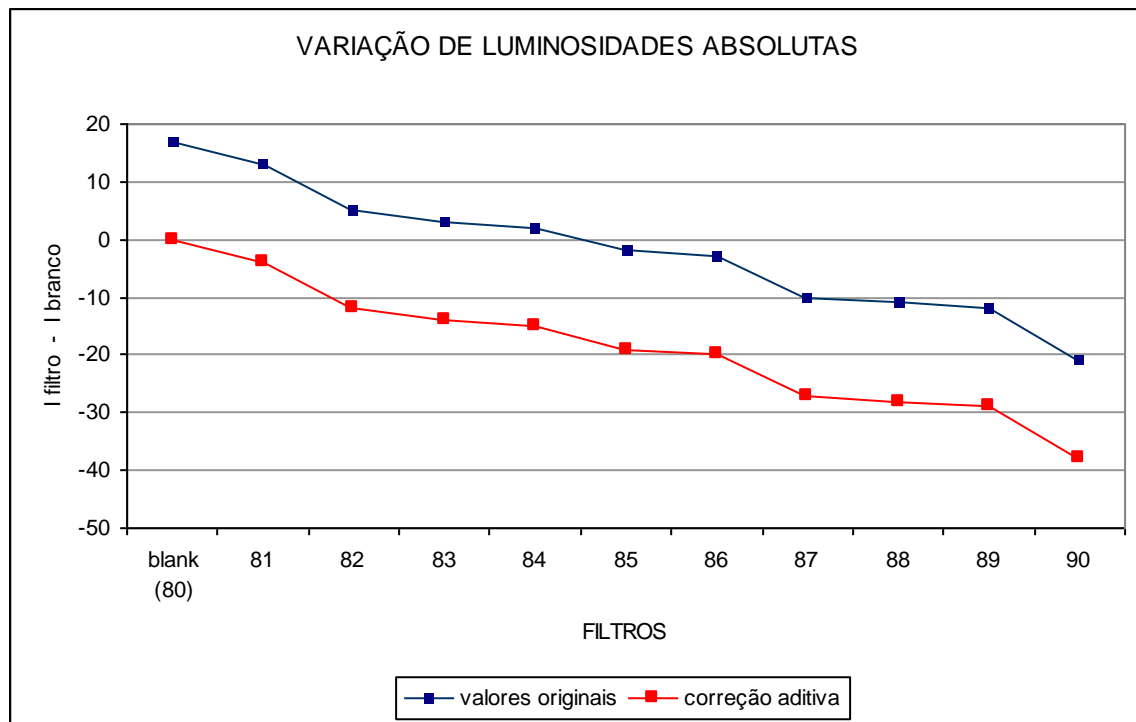


Figura 4.2 – Curvas de intensidade (luminosidade) de filtros expostos, comparados ao branco, em escalas de 8 bits (256 tons na escala completa).

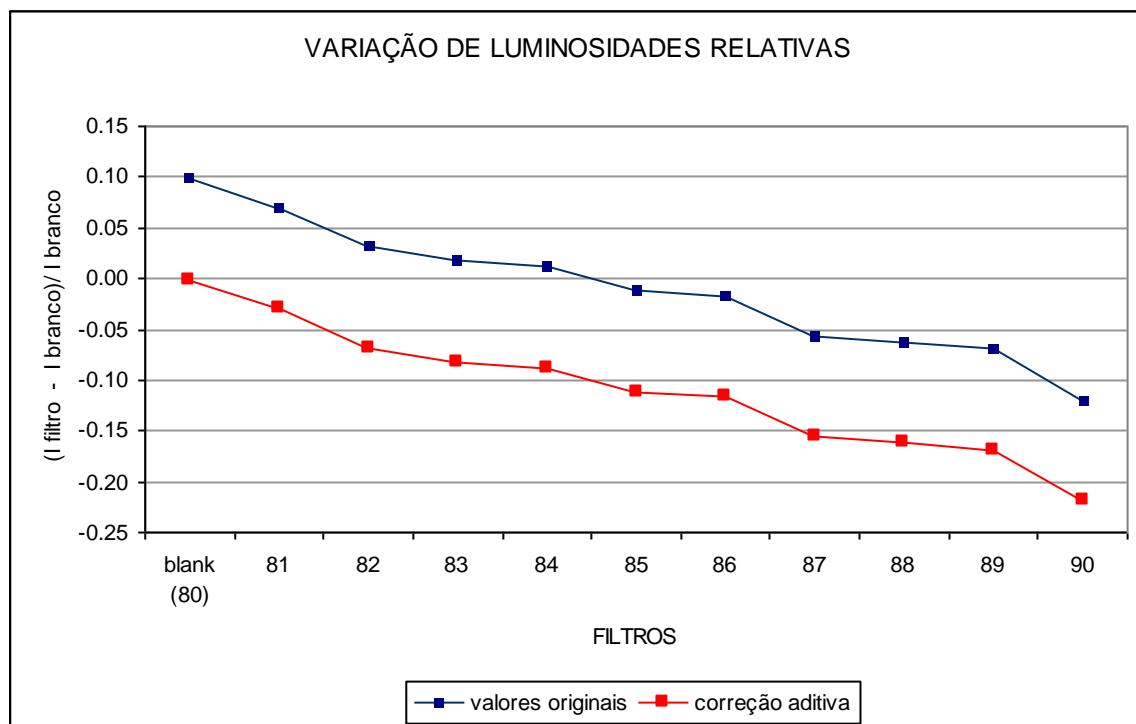


Figura 4.3 – Curvas de intensidade (luminosidade) de filtros expostos, relativas ao branco, em escalas de 8 bits (256 tons na escala completa).

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são mostrados os resultados das luminosidades expressas como funções das concentrações de carbono elementar.

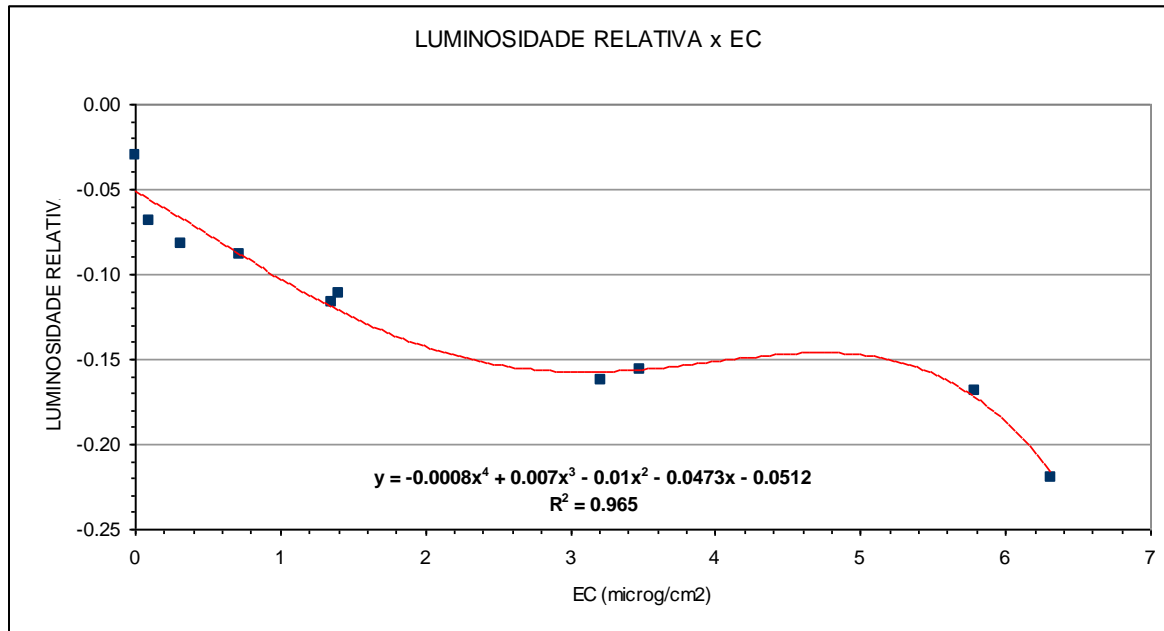


Figura 4.4 – Luminosidades relativas dos filtros, como função das concentrações de carbono elementar (EC).

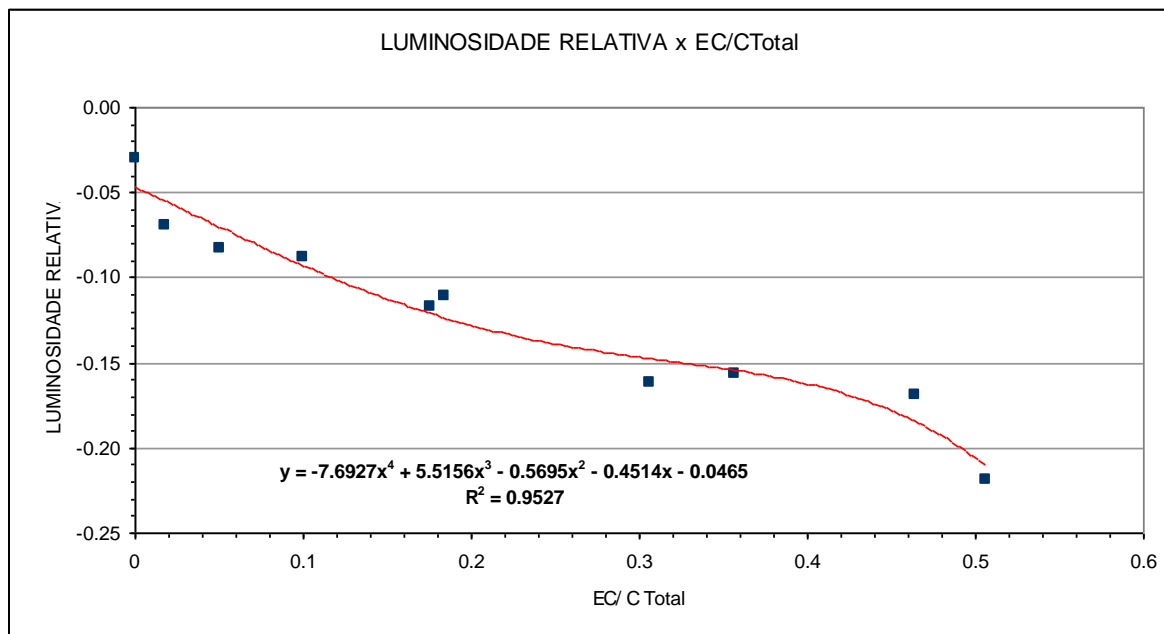


Figura 4.5 – Luminosidades relativas dos filtros, como função das frações de concentrações de carbono elementar (EC), relacionadas ao carbono total das amostras (CTotal).

A sensibilidade do método a variações de concentrações de carbono, potência do LASER utilizada e tempo de exposição para obtenção das imagens digitais foi testada em três filtros (84, 86 e 88), sob potências geradas por correntes 9 A, 11 A e 12 A e com tempos de exposição de 1/30 s e 1/40 s.

Os resultados estão mostrados nas Figuras 4.6 e 4.7.

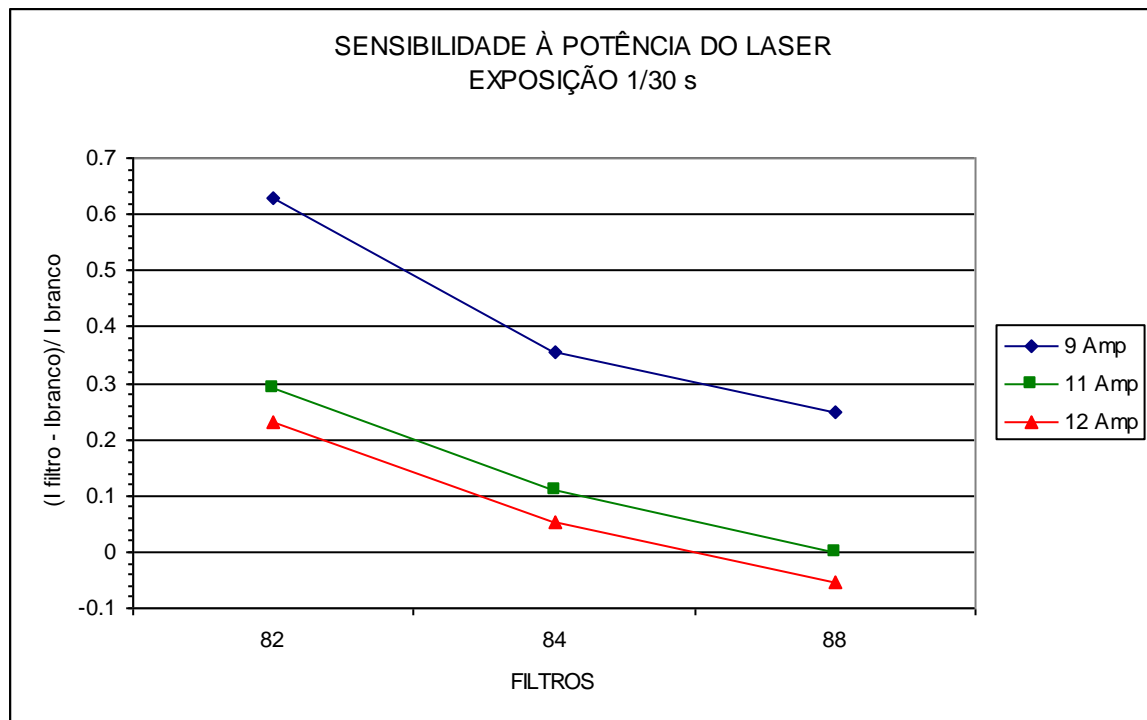


Figura 4.6 – Sensibilidade da intensidade relativa mensurada nas imagens, referentes a três filtros, sob LASER ativado a 9 A, 11 A e 12 A. O tempo de exposição foi 1/30 segundos.

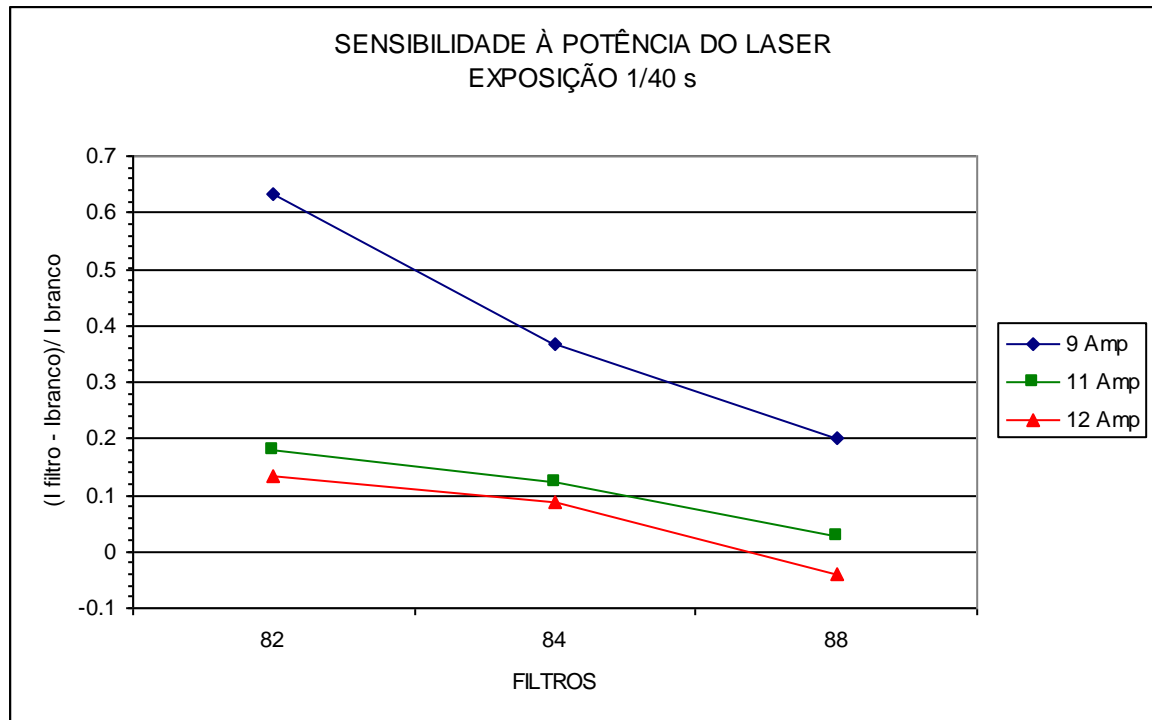


Figura 4.7 – Sensibilidade da intensidade relativa mensurada nas imagens, referentes a três filtros, sob LASER ativado a 9 A, 11 A e 12 A. O tempo de exposição foi 1/40 segundos.

5 – ANÁLISE DOS RESULTADOS

O método de coleta utilizado permitiu uma ampla variação das concentrações de carbono orgânico e elementar, o que gerou resultados que podem ser usados em amostragens ambientais típicas da fração PM_{2,5}.

A curva de intensidade relativa, referente às concentrações de carbono elementar está bem ajustada por um polinômio de quarto grau, evidenciando a possibilidade de uso do sistema calibrado para interpolação de concentrações no intervalo testado.

O mesmo acontece com o ajuste obtido entre a luminosidade relativa e os valores de carbono elementar relativos ao total de carbono das amostras, evidenciando que as variações de carbono orgânico não influenciam de maneira preponderante nas relações obtidas, sendo essas muito mais fortemente dependentes da participação do carbono elementar.

Os testes de sensibilidade realizados evidenciam que os tempos de exposição não são importantes na obtenção dos resultados, haja vista que a forma das curvas e mesmo os valores numéricos da intensidade relativa não são alterados para as exposições de 1/40 segundo e 1/30 segundo. Quanto à potência a ser utilizada a sensibilidade mostra-se mais variável com o valor definido pela corrente de 9 Ampères, evidenciando que baixas potências produziram melhores resultados, ou seja, maiores variações com as concentrações.

Durante os experimentos foi utilizada a corrente 10 Ampères, (a resolução do sistema controlador de corrente elétrica é de 1 Ampère) que se enquadra na transição de maior sensibilidade para sensibilidade menos expressiva.

6 – CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Pode-se concluir que a prova de conceito realizada classifica-o como compatível com o objetivo de mensuração, podendo o princípio ser usado para testes de um protótipo.

Para tais testes devem ser obedecidos os critérios fundamentais de projeto estatístico, aleatoriedade de amostragens, padronização de procedimentos, cálculos de incertezas relativas a todos os fatores que podem influenciar o experimento e comparação com um conjunto ampliado de concentrações de carbono elementar, dentro do intervalo de concentrações para o qual foi desenvolvida a prova de conceito.

7 – REFERÊNCIAS

BOND, T. C; ANDERSON, T.L; CAMPBELL, D. Calibration and Intercomparison of Filter-Based Measurements of Visible Light Absorption by Aerosols. *Aerosols Science and Technology*, Seattle, v. 30, p 582-600, 1999.

BURGESS, C; KNOWLES, A. Standards in Absorption Spectrometry. *Techniques in visible and ultraviolet spectrometry*. London: C. Hall, 1981. v. 1, p. 3-15.

RHODAMINE 6G. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/rhodamine_6G>. Acesso em: 25 Jun. 2006.

RHODAMINE 6G. Disponível em: <www.britannica.com/eb/article-4061?hook=88872#88872.hook>. Acesso em: 25 Jun. 2006.

RHODAMINE 6G. Disponível em: <www.lucalm.hpg.ig.br/mat_esp/lasers/lasers.htm>. Acesso em: 25 Jun. 2006.

SALTZMAN, B. E; HOCHSTRASSER, J. M. Design and Performance of Miniature Cyclones for Respirable Aerosol Sampling. *Environmental Science and Technology*, USA, v. 17, n.7 p 418-424, 1 Jul. 1983.

WHITE, C. E.; ARGAUER, R. J. *Fluorescence Analysis. A Practical Approach*. New York: M. Dekker, 1970. p. 1-8.

ANEXO A

Relatório das análises de concentrações de carbono.

Sample ID	OC(ug/sqcm)	OC_unc**	EC(ug/cmsq)	EC_unc**	CC(ug/cmsq)	CC_unc	TC(ug/cmsq)	TC_unc	EC/TC_ratio
Q-58	6,24	0,51	0,00	0,20	0,00	0,00	6,25	0,61	0,000
Q-59	5,55	0,48	0,08	0,20	0,00	0,00	5,63	0,58	0,014
Q-59 RPT	5,93	0,50	0,13	0,21	0,00	0,00	6,07	0,60	0,022
Q-60	5,93	0,50	0,32	0,22	0,00	0,00	6,25	0,61	0,051
Q-61	6,53	0,53	0,72	0,24	0,00	0,00	7,26	0,66	0,100
Q-62	6,24	0,51	1,40	0,27	0,00	0,00	7,64	0,68	0,184
Q-63	6,34	0,52	1,35	0,27	0,00	0,00	7,69	0,68	0,176
Q-64	6,27	0,51	3,48	0,37	0,00	0,00	9,74	0,79	0,357
Q-65	7,29	0,56	3,21	0,36	0,00	0,00	10,51	0,83	0,306
Q-66	6,69	0,53	5,79	0,49	0,00	0,00	12,47	0,92	0,464
Q-67	6,16	0,51	6,31	0,52	0,00	0,00	12,47	0,92	0,506
Q-69 BLANK	5,75	0,49	0,00	0,20	0,00	0,00	5,75	0,59	0,000

Theoretically perfect standard yield of 18.5ug of carbon
 SUCROSE 52.9ug 52,90 2,85 0,00 0,20 0,00 0,00 52,90 2,95 0,000